فــرص فــى

الكيميـــاء

اليــوم وغــدا



أكاديمية البحث العلمي و التكنولوجيا
١٩٩٧

جمهورية مصر العربية
وزارة الدولة لشئون البحث العلمى
أكاديمية البحث العلمى والتكنولوجيا
مشروع التعاون العلمى والتكنولوجى

فرص في



اليوم وغدا

OPPORTUNITIES IN

Chemistry

TODAY AND TOMORROW

صادر عن الأكاديمية القومية للعلوم - واشنطن - الولايات المتحدة الأمريكية
ترجمة إلى العربية الدكتور شريف قنديل
بتصريح من الأكاديمية القومية للعلوم (بأمريكا) والدكتورة جانيس كونرود والسيدة جين بيمنتال



فــرص فــي

الكيميـــاء

اليـوم وغـدا

تأليف

جورج سى . بيمنتال
جامعة كاليفورنيا - بيركلى .

جانيس أ. كونرود
قاعة لورانس للعلوم - بيركلى

ترجمة

شــريف قنديــل
معهدالدراسات العليا والبحوث
جامعة الإسكندرية

١٩٩٧

المراجعة العلمية

عبد المجيد كيوان
جامعة الإمارات العربية المتحدة

شـــريف قنديــل
معهدالدراسات العليا والبحوث
جامعة الإسكندرية

المراجعة اللغوية

فتح الرحمن التنى
جامعة الخرطوم
وجامعة الإمارات العربية المتحدة

تصديـر

يثير صدور الترجمة العربية لكتاب " **فرص فى الكيمياء : اليوم وغدا** " قضايا كثيرة:

أولاها : قضيـة العلم ودوره فى تطوير الأمم فـالعلم يمـثل المسـار الأسـاسى للتطور التكنولوجى والاقتصادى الذى يسعى لمجابهة الفقر بل لتوفير الرخاء والرفاهية للشعوب ، وما أحوجنا إلى ترسيخ هذا المفهوم فى مجتمعنا ، وخلق الآليات التى تحول هذا الحلم إلى واقع.

ثانيها : قضيـة البحث العلمى الهـادف ، والذى يسـعى إلى مجابهة مشاكل المجتمع الإنسانى، بحيث تصبح الكرة الأرضية مكانا أرحب للحيـاة وأطيب للعيش ، ولا يتـأتى ذلك إلا بدراسة جيدة للمشاكل ، وتحليلها بشكل علمى متكامل ، ودعوة الخبراء والمتخصصين لوضع الحلول، والتخطيط الشامل لتطبيق هذه الحلول بشكل منظم متكامل.

ثالثها : قضيـة الترجمـة العلميـة، فمـا أحوجنا للاطلاع على الأعمال العلميـة الرائدة وترجمتها إلى اللغة العربية ، وهذه عملية تحتاج إلى تنظيم حتى نعرف لم نترجم ، وكيف نترجم، ولمن نترجم، ومن الذى يترجم.

رابعها : قضية الكتابة العلمية المبسطة : والتى تمثل أحد الآليات الأساسية لتعضيد الوعى العلمى والتكنولوجى فى الوطن ، وهى تستحق اهتماما ودعما ورعاية.

كل هذه القضايا متشابكة ومتكاملة، وهى محل اهتمام وزارة الدولة لشئون البحث العلمى فى مصر ، ورعاية مثل هذه المترجمات يؤكد إيمان الوزارة بمثل هذه القضايا والسعى إلى مجابهتها.

بقى أن أسجل تقديرى للسيد الأستاذ الدكتور / شريف قنديل الذى بذل كل الجهد لترجمة هذا الكتاب والذى يثرى المكتبة العربية ، وأتوجه بالشكر للسادة المراجعين وكل من ساهم فى إخراج هذا العمل الجاد متمنيا لمصر ووطننا العربى كل التقدم والرقى.

أ.د. ڤينيس كامل جودة
وزيرة الدولة لشئون البحث العلمى

مقدمة المترجم

ترجمة كتاب "**فرص في الكيمياء : اليوم وغدا**" من اللغة الإنجليزية إلى اللغة العربية لها خلفية أود أن أشرك فيها القارىء، حتى وإن عكست فى بعض جوانبها انطباعات شخصية، فلقد أعرب لى الأستاذ الدكتور مصطفى السيد - أثناء زيارته لمصر لإلقاء محاضرة في الجمعية العربية لعلوم المواد بالأسكندرية - وكان وقتها أستاذ الكيمياء بجامعة كاليفورنيا بلوس أنجلوس - عن أمنيته أن يترجم هذا الكتاب القيم إلى اللغة العربية ليصير فى متناول القارىء العربى ، وأبدى رغبته فى أن أتابع ذلك الأمر مع الأستاذ الدكتور صلاح مرسى ، الذى كان وقتها أمينا للمجلس الأعلى للجامعات فى مصر.

ذهبت النسخة الإنجليزية إلى الأستاذ الدكتور صلاح مرسى. وشاء المولى عز وجل أن يختاره إلى جواره وهو فى قمة العطاء والحيوية ليترك فراغا كبيرا فى حقل العمل العلمى فى مصر، كما شاءت لى الظروف أن أنتقل للعمل بجامعة الإمارات العربية المتحدة لبعض الوقت.

وفى زيارة للأستاذ الدكتور مصطفى السيد إلى جامعة الإمارات العربة المتحدة لإلقاء محاضرة بقسم الكيمياء بها تحادثنا فى الموضوع مجددا، وأبديت رغبتى فى استكمال المشروع ، وما هى إلا أيام عقب عودته إلى أمريكا حتى اتصلت بى السيدة بيمنتال - أرملة المؤلف - وقالت لى أنها تود إنجاز هذه الترجمة إهداء لذكرى زوجها الراحل مؤلف الكتاب - الأستاذ الدكتور جورج بيمنتال.

وهكذا التقيت مع السيدة بيمنتال فى مشروع له دوافع عاطفية لدى كل منا - فهى تود ترجمة الكتاب استكمالا لرسالة زوجها الذى أحبته ، وأنا أود إنجاز الترجمة استكمالا لرسالة أستاذ أحببت فيه قيمة العلم والعطاء والعمل.

ولكن لو تجاوزنا الدوافع العاطفية، فهل يوجد مبرر غيرها لترجمة هذا الكتاب ؟

حين اطلعت على هذا الكتاب لأول مرة أحسست وكأننى شجى لقى طبقة ، فهذا الكتاب يهيم بك فى آفاق تتجاوز حدود العقل والخيال ، وأتصور أن هذا الكتاب - رغم أنه نشر منذ نحو تسع سنوات - إلا أن قيمته تفوق حدود الزمان. ورغم أنه يتمثل بالولايات

المتحدة الأمريكية إلا أن مفاهيمه تتجاوز حدود المكان. فهو يسجل تطور الفكر العلمى فى مجال الكيمياء ويتجاوزه إلى حدود القرن القادم، كما أنه يحقق الموازنة المستحيلة بالابتعاد بقدر الإمكان عن المصطلحات والمعادلات الكيميائية مع الاحتفاظ بالرصانة العلمية. ولعلى لا أجانب الحقيقة لو قلت أن مثل هذا الكتاب يمثل تسجيلا للتراث العلمى المعاصر فى مجال الكيمياء ، فهو يصف الجبهات المعاصرة فى بحوث الكيمياء ودور الكيمياء فى تلبية احتياجات المجتمع. ولقد التزمت بالأصل قدر طاقتى مع تصرف فى أضيق نطاق ، وحين أضفت كلمة أو عبارة لتوضيح المعنى أو لمواءمة المفاهيم التراثية والحضارية فإننى وضعتها بين [أقواس مربعة] .

وأسلوب الحصول على مادة ذلك الكتاب يستحق التأمل ، فلقد عملت لجنة تحت رعاية المجلس القومى للبحوث بالولايات المتحدة الأمريكية مكونة من ستة وعشرين من العلماء المتميزين - شملت التخصصات الفرعية فى الكيمياء فى كافة المجالات الأكاديمية والصناعية والحكومية، ولقد استعانت هذه اللجنة المكونة من قيادات العلماء بأكثر من ثلاثمائة وخمسين باحثا لاقتراح الموضوعات وإعداد الأوراق ، واستغرق الأمر عملا دؤوبا لثلاث سنوات. وقامت أكاديمية العلوم الأمريكية بنشر نتاج جهد اللجنة لأول مرة عام ١٩٨٥ ، ثم روجع وحدث ونقح ليصدر بعد ذلك بعدة سنوات فى شكل مبسط ومفهوم لغير المتخصصين فى علم الكيمياء. ويعطى ذلك الأسلوب فى حد ذاته نموذجا لاهتمام الدول المتقدمة بالعمل فى حقل العلوم بشكل مؤسسى، والإصغاء إلى رأى العلماء والتأمل فى رؤيتهم التى تشكل ملامح المستقبل.

وتعلمت من ترجمة هذا الكتاب - إلى جانب الكيمياء - أمورا أخرى عديدة ؛ أولها أن الترجمة فن صعب ، حتى إننى أوشكت فى أكثر من مرحلة أن أترك أمر ترجمة هذا الكتاب لولا دوافع عاطفية - لى ولغيرى - سبقت الإشارة إليها. وأدركت أن الترجمة العلمية تحتاج إلى إعداد كوادر متخصصة ، وأن العائد من ذلك سيكون له فائدة هائلة لمجتمعاتنا ، ولعل الهيئات العربية التى تهتم بالثقافة والعلوم تولى اهتماما بهذا الجانب. الأمر الثانى أننى شعرت أن هناك تباينا غريبا فى تعريب المصطلحات العلمية، فأتعجب أن كتابا علميا مترجما فى مصر قد لا يفهم بسوريا، وأن كتابا علميا مؤلفا بسوريا قد لا يقرأ بمصر، وهما قطرا الدولة العربية المتحدة فى حقبة من الزمان ! ولعلنا نحتاج إلى مجمع لغة عربية موحد يهتم بأمر تعريب المصطلحات العلمية، وهو مشروع يستحق تضافر جهود المثقفين

والمسئولين فى العالم العربى على حد سواء. الأمر الثالث - والأخطر - والذى أشير إليه على استحياء أن العمل العلمى عندنا يحتاج بلا شك إلى طفرة نوعية حتى يتواكب مع ما يجرى فى العالم الحديث، وأن البحث العلمى بدون رؤية شاملة ومفصلة أشبه بمعزوفة بدون نوتة موسيقية ، تتحول - رغم كفاءة الموسيقيين - إلى صوت نشاز وطبل أجوف.

يبقى بعد ذلك أن أسجل شكرى للأستاذ الدكتور على على حبيش الذى وافق برؤية العالم الثاقبة على ترجمة وطبع هذا الكتاب تحت رعاية أكاديمية البحث العلمى والتكنولوجيا بمصر إبان رئاسته لها ، والأستاذ الدكتور فوزى الرفاعى المدير التنفيذى لمشروع التعاون العلمى والتكنولوجى بأكاديمية البحث العلمى والتكنولوجيا مع الوكالة الأمريكية للتنمية الدولية على تعضيده ومتابعته أمر إنجاز ترجمة هذا الكتاب.

وفى النهاية ما كان لهذا الكتاب المترجم أن يخرج بصورته الحالية لولا المراجعة العلمية الدقيقة للأستاذ الدكتور عبد المجيد كيوان، رئيس قسم الكيمياء بجامعة الإمارات العربية المتحدة فلقد تعلمت منه كثيرا بمشاركتى إياه فى مراجعة هذا الكتاب، واستمتعت بالعمل معه، كما أشكر الأستاذ الدكتور ابراهيم الإبراهيمى الأستاذ بالجامعة الأردنية وجامعة الإمارات العربية المتحدة على توضيحه ما غمض على من أمور التقنيات الحيوية (وهى كثيرة) ، ومعاونته فى صياغة بعض التعبيرات المتخصصة فى البيولوجيا ، كما أسجل شكرى العميق للدكتور فتح الرحمن التنى المدرس بقسم اللغة العربية بجامعة الخرطوم وجامعة الإمارات العربية المتحدة على تنقيح هذا الكتاب لغويا ، وصبره الشديد معى فى ضبط الأرقام ومراجعة معانى المصطلحات، كما أشكر السيدة نادية السيد والآنسة آمال حسين بجامعة الإسكندرية لتحويلهما خطى غير المقروء إلى مطبوعة منسقة.

وأود أن أسجل شكرى الخاص للأستاذ الدكتور على الخولى الأستاذ بقسم الكيمياء بكلية العلوم بجامعة الإسكندرية لإضافته القيمة العلمية واللغوية ، ومناقشاته البناءة التى أثرت هذا العمل.

لقد أنجزت ترجمة هذا الكتاب خلال فترة عملى بجامعة الإمارات العربية المتحدة وهى فترة طيبة أذكرها بمشاعر الود وكثير من الامتنان لما أتيح لى من وقت وإمكانيات.

وأخيرا وليس آخر، أشكر زوجتى نهى ، وحسين شريف قنديل ، صبرهما - وبشرى الصابرين هى الجنة !

شريف قنديل

إهــداء المترجــم

أهدى هذا العـمل إلى ذكرى صلاح الدين مرسى ، الذى غـرس فكرا جديدا فى حـقل العمل العلمى فى مصر ، ورعاه بجهده ، ورواه بسنين عمره ، فلما مات بقى الغرس مثمرا.

شوقى جلال

شكر خاص

إلى الأستاذة الدكتورة ڤينيس كامل جوده وزير الدولة للبحث العلمي لرعايتها المخلصة لكل نشاط علمي جاد في مصر، وللأستاذ الدكتور حمدي عبد العزيز مرسي رئيس أكاديمية البحث العلمي لرعايته وتعضيده لإصدار هذا الكتاب.

المترجم

إهــداء المؤلف

أود أن أهــدى هــذه التـرجـمـة من "فـرص فـى الكيـمـيـاء : اليـوم وغـــدا" Opportunities in Chemistry Today and Tomorrow إلى ذكـرى والدى الحبيب والمـؤلف المشارك النابه الدكتور جورج سى بيمنتال. وليس مستـغربا أن يستمر العمل الذى كرس حياته من أجله فى تنوير وإثراء الآخرين - مستمرا حتى بعد مماته. وعلى الرغم من أن هذه المطبوعة هى مجرد واحدة من إنجازاته فى حياة مهنية مدعمة بالأعمال الرائعة، إلا أنها على وجه الخصوص ترمز بطرق عديدة إلى مجهودات فترة حياته. لقد كان والدى داعية لا يهدأ لعلم الكيمياء، ولقد كانت رغبته العارمة هى أن تصبح الكيمياء فى متناول كل الأشخاص الصغار من كل دروب الحياة حتى تمكنهم من بناء شخصية تنتمى إلى الوطن ، وقادرة على صناعة قرارات مسئولة تقوم على المعرفة حول استخدام الكيمياء فى هذا العالم، ولقد كانت أمنيته أن يصبح جمهور العامة متفهما للدور الشامل الذى تلعبه الكيمياء فى حل مشاكل البشرية والاستجابة لحاجات المجتمع. كما كانت رغبته فى المقام الأول أن يشرك هؤلاء الأفراد الذين قد يهتموا بدراسة هذا المجال المدهش فى عزمه غير المكبوح ، ويحفزهم ويثيرهم ويشجعهم.

ويفتح "فرص فى الكيمياء اليوم وغدا " الباب للمستقبل، وعالما من الاحتمالات يسمح للقراء بالوصول إلى الآفاق الغنية الواعدة لبحوث الكيمياء المعاصرة.

جانيس أ. كونرود

(أيوجين - أوريجون يوليو ١٩٩٦)

تقديـــم

بنى هذا الكتـاب على " **فرص فى الكيميا ء**" والذى وصف جبهات البحوث المعاصرة للكيميا ء والفرص المتاحة للعلوم الكيميائية لتلبية احتياجات المجتمع. وحتى يتسنى تحقيق هذه الغاية الطموحة فلقد اختيرت لجنة من ٢٦ عـالمـا مرموقـا تحت رعـاية المجلس القومى للبحوث . ولقد مثلت اللجنة بشكل موسع التخصصات الفرعيـة للكيميـاء ، والمواقع الجغرافيـة ، وكافة البحوث الأكاديميـة والصناعيـة والحكوميـة . ولقد طلب هؤلاء العلميون الرئيسيون من أكثر من ٣٥٠ باحثا كيميائيا أن يقترحوا موضوعات وأن يعدوا أوراقا عن البحوث فى جبهات الكيميـاء. وبعد ثلاث سنوات من الجهد الفكرى، اكتمل **فـرص فى الكيميا ء** فى أكتوبر ١٩٨٥ ونشرته المطبعة الأكاديمية القومية.

والآن، لقد راجعنا **فرص فى الكيميا ء** فى محاولة لجعل هذا المسح الشامل للكيميـاء الحديثة فى متناول اليد بشكل أكثر اتساعا. وهدفنا الرئيسى هو جعل هذا الكتاب ذا قيمة عظيمة لمختلف القراء وذلك بإعادة تنسيق المحتوى ، وضبط المصطلحات الفنية، وإضافة شروح واقتراحات بإجراء قراءات إضافية . ونحن نؤمن بأن هذا الكتاب : **فرص فى الكيميا ء اليوم وغدا** سوف يشكل مصدرا مثيرا للمعلومات ، وقراءة مكملة لمقررات الدراسة الثانوية المتقدمة، ولمقررات كليات العلوم الموجهة لغير العلميين المتخصصين فى العلوم، ونحن نثق بأنه سوف يقوم أيضا بإمداد مدرسى الكيميا ء لكافة مراحل ما قبل الجامعة بخلفية مرجعية هامة.

وفى النهاية ، نأمل بأن يجد جميع هؤلاء الذين يتطلعون إلى مستقبل مشرق فى الكيميـاء ، وهؤلاء الذين حفزتهم الآفاق المتعددة التى تفتحها تقدمات الكيميـاء، وهؤلاء المهتمون بإيجاد التوازن الصعب بين تعظيم الفوائد وتقليص المشاكل ، نأمل أن يجدوا هذا الكتاب هاديا وموحيا.

جورج سى. بيمنتال

جانيس أ. كونرود

(بيركلى ، كاليفورنيا)

المحتويات

الفصل الأول

مقدمة

هذا كتاب عن الكيمياء، يحكى كيف تتداخل الكيمياء فى حياتنا، ويتحدث عن آفاق جديدة للكيمياء تم فتحها، والفوائد التى قد تنجم عنها. ويحكى عن مدى مشاركة الكيمياء فى وجودنا وثقافتنا ومستوى معيشتنا. ويبين كيف تتمركز الكيمياء بين العلوم حين يتم استخدامها من أجل تلبية احتياجات الإنسان، كما يوضح أهمية المواد الكيميائية لبقائنا وحياتنا.

والسؤال الآن: ماهى المادة الكيميائية؟

ربما تكون إجابتك جاهزة - د.د.ت. DDT، الوسيط البرتقالى، الداى أكسين، هذه كلها كيماويات. نعم هى كذلك حقا، مثلها مثل السكر والملح، الهواء والاسبرين، اللبن والمغنسيوم، البروتين والبنسلين - هذه كلها كيماويات. نحن أنفسنا مكونون تماما من مواد كيميائية.

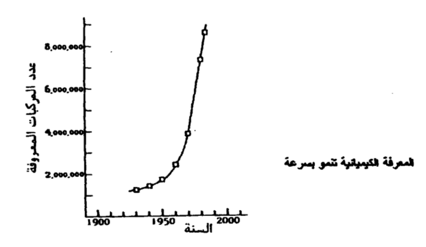
ولكن ماذا عن التغيرات التى نراها حولنا: فمسامير الحديد تصدأ، والأعشاب تنمو، والخشب يحترق؟ نحن نرى هنا مجموعة من الكيماويات تتحول إلى مجموعة أخرى من الكيماويات. **والكيمياء هى** العلم الذى يهتم بهذه التغيرات. وبدون هذه التغيرات - والتى نقصد بها التفاعلات الكيميائية - لأصبحت الأرض كوكبا عديم الحياة. فنبات الفول يأخذ ثانى أكسيد الكربون من الهواء، والماء من التربة، لينتج الكربوهيدراتات من خلال سلسلة مدهشة من التفاعلات الكيميائية تسمى التخليق الضوئى Photosynthesis، وكل العمليات الحيوية - التى تحدث فى الكائنات الحية - هى تفاعلات كيميائية. وجميع الأشياء التى نستخدمها، أو نلبسها، أو نسكنها، أو نركبها أو نلعب بها، قد تم إنتاجها من خلال تفاعلات كيميائية يتم التحكم فيها. وهذه هى مهنة الكيميائيين: تصميم التفاعلات التى تحول المواد الكيميائية التى نجدها حولنا إلى مواد كيميائية تشبع احتياجاتنا. نحن نحتاج إلى الترانزستور المصنوع من السيليكون فى حاسباتنا الآلية، إلا أننا لانجد السيليكون - بشكله المطلوب - فى

الطبيعة حولنا، ونجد السليكا بدلا منه في شكل رمال على كل شاطيء. ومن خلال الكيمياء تتحول السليكا إلى عنصر السيليكون. نحن نريد مادة كيميائية ذات فاعلية ضد داء "باركنسون" [الشلل الرعاشى]، فيتصدى الكيميائيون لذلك بتحضير مركب كاربيدوبا الكيميائى، وهى مادة لاتوجد فى الطبيعة إلا أنها بالغة الفاعلية فى العلاج الطبى. يود السائقون حرق ملايين الجالونات من الوقود يوميا بالحد الأدنى من تلويث العادم للجو. ونجد جزءا من الإجابة فى الحفاز المحول [فى ماسورة عادم السيارة]، بينما يكمن الجزء الباقى من الإجابة فى المعالجات الكيميائية المدهشة للمواد الخام الموجوده بين أيدينا؛ الزيوت الخام - التى تتحول على نطاق هائل إلى كيماويات نقية تحترق بكفاءة فى محرك سيارتك.

لقد نجح الكيميائيون فى تلبية العديد من احتياجات مجتمعنا من خلال الفهم العميق للعوامل التى تؤثر فى التفاعلات الكيميائية وتؤدى إلى التحكم فيها. وترجع جذور هذا الفهم إلى فكرة هامة تسمى النظرية الذرية التى تقوم على أن جميع المواد مكونة من جسيمات أصغر من أن ترى بالمجهر، وتسمى الذرات. وهناك حوالى مائة نوع أو أكثر من الذرات، لكل نوع منها خصائصه السلوكية المميزة؛ هذه هى "العناصر". وتمتلك تلك الذرات قدرات خاصة على التفاعل مع بعضها البعض لتكون تجمعات متماثلة من الذرات - تسمى الجزيئات - ولكل نوع من هذه الجزيئات مجموعة من الخصائص تنفرد بها؛ هذه هى "المركبات".

وتبين إنجازات الكيميائيين الذين استرشدوا بالنظرية الذرية مدى نجاحها، فلقد تم تخليق مايزيد عن سبعة ملايين مركب جزيئي، ويزداد معدل الاكتشافات كل عام. ويوجد جزء ضئيل فقط من هذه المركبات فى الطبيعة، أما أغلبها فقد تم تصميمه وتخليقه بصفة خاصة ليلبى حاجة الإنسان أو لإختبار فكرة ما. ويحكى هذا الكتاب عن مدى تأثير هذه القدرة المتزايدة [فى تخليق المركبات] فى مجتمعنا، فيظهر لنا أن الكيمياء تلعب دورا حساسا فى محاولة الإنسان لتغذية سكان العالم، واستخلاص مصادر جديدة للطاقة، وإمداد الجنس البشرى بالملبس والمسكن، وتوفير بدائل متجددة للمواد النادرة أو تلك التى تنضب مواردها، وتحسين الصحة وقهر المرض، وكذلك مراقبة البيئة وحمايتها. ويبين هذا الكتاب أن هناك فرصا هائلة فى الكيمياء للتقدم من خلال البحوث الأساسية التى سوف تساعد الأجيال القادمة على التعامل مع احتياجاتها المتطورة.

لقد أصبحت الكيمياء عاملا حاسما فى رخاء اقتصاديات الأمم بسبب تلبيتها لاحتياجات الإنسان. وعلاوة على ذلك، فإن ثقافتنا تسعى إلى التعرف على مكاننا فى هذا الكون مما يعد سببا كافيا لتشجيع تحرياتنا العلمية. فعلى سبيل المثال - لا يستحوذ شيىء على اهتمام الإنسان أكثر من تساؤلاته عن طبيعة الحياة، وكيفية الحفاظ عليها. ويعتبر فهم الفعالية الكيميائية دعامة ضرورية لفهمنا المطلق للحياة لأن جميع العمليات الحيوية نتجت عن تغيرات كيميائية. ولذلك فإن الكيمياء - إلى جانب علوم الحياة - تسهم فى المعرفة الإنسانية فى مجالات ذات دلالة فلسفية شاملة.



المعرفة الكيميائية تنمو بسرعة

ولحسن الحظ، فإننا نجد أنفسنا فى زمن يشكل فرصة خاصة للتقدم على جبهات الكيمياء المتعددة. وتأتى هذه الفرصة من تطور قدرتنا على سبر أغوار الخطوات الأساسية للتغيرات الكيميائية، وعلى التعامل مع التعقيدات الجزيئية الشديدة للجزيئات الحيوية فى الوقت ذاته. وسوف نعرض بإستمرار لاستخدام الكيميائيين لأحدث تقانات الأجهزة وأكثرها تطورا، والتى تسهم بشكل ملحوظ فى تعجيل تقدم الكيمياء.

ونأمل أن تكون قراءتك لهذا الكتاب ممتعة، وأن تعطيك رؤية جديدة للدور المفيد للكيمياء فى حياتنا، وأن ينظر البعض إلى الكيمياء كمستقبل مهنى مُرضٍ ومجزٍ.

الفصل الثانى

جودة البيئة من خلال الكيمياء

Environmental Quality Through Chemistry

بغير ادخار لن يكون هناك عائد و لن تكون هناك أى مشكلة

No Deposit, No Return, No Problem

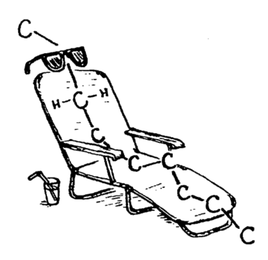
فى كل عام ـ فى هذه البلاد [الولايات المتحدة الأمريكية] ـ نلقى أنا وأنت بملايين الأطنان من البلاستيك إلى البيئة، وتصل نسبة عالية منها إلى المحيطات ـ ففى الولايات المتحدة الأمريكية تذهب تسعة ملايين طن من النفايات الصلبة مباشرة إلى البحر، وتلقى السفن التجارية وحدها ٦ر٦ مليون طن سنويا من النفايات فى البحر، وتكفى هذه النفايات لملأ ٠٠٠ر٤٤٠ (أربعمائة وأربعين ألف) حجرة كبيرة (فى حجم فصل مدرسى)!

وخلافا لما يعتقده الكثيرون، فإن فضلات البلاستيك تتحلل فى النهاية بمرور الوقت. وقد يستغرق ذلك خمسين عاما، كما قد يتراكم قدر كبير من القمامة أثناء هذه الفترة من الزمن. والبيئة البحرية حساسة على وجه الخصوص لتلك المشكلة، حيث يطفو البلاستيك الموجود فى القمامة على سطح الماء، وتظن الحيوانات البحرية ـ على سبيل الخطأ ـ أنه السمك الهلامى (قنديل البحر)، أو البيض، أو مكونات الغذاء الأخرى التى اعتادت تناولها. هذا بالإضافة إلى أن الحيوانات البحرية تقع فى شراك نفايات البلاستيك ـ التى تشمل المائة وخمسين ألف طن من أدوات الصيد البلاستيكية ـ التى تلقى فى المحيط كل عام. وهناك وجه آخر سيىء لتلك المشكلة يمكن ملاحظته فى المناطق القطبية الباردة، حيث تتراكم الفضلات، وتثبط البرودة القارسة عمليات تحللها الحيوى.

ولقد اتخذ الكيميائيون خطوة كبيرة نحو تخفيف أثر هذه المشكلة المزعجة، ويكمن العلاج فى تركيب البلاستيك ذاته. فالبلاستيك عبارة عن وحدات عديدة ـ متبلمرة ـ مصنوعة من مركبات بترولية الأساس، وهى تتكون من سلاسل طويله لمجموعات جزيئية متكررة. ووجد الكيميائيون طرقا متعددة لإحداث تغيرات فى جزئيات البلاستيك حتى تصبح أكثر توافقا مع إحتياجاتنا البيئية. وأحد هذه الطرق هو الوصل الكيميائى لمجموعات جزيئية حساسة ضوئيا على مسافات متساوية فى السلسلة الجزيئية العملاقة. وحين يتعرض البلاستيك المصنوع من هذا المتبلمر لضوء الشمس، تمتص هذه المجموعات الضوئية الحساسة الإشعاع [الضوئى]، وتؤدى بالمتبلمر إلى التفكك فى تلك المناطق، ثم تقوم الطبيعة بالباقى، حيث تصبح الجزيئات الصغيرة الناتجة سهلة التحلل بيولوجيا. عجبا! بلاستيك يتحلل ضوئيا! إن إدخال مجموعات كيتون فى المتبلمرات الشائعة (مثل البولى ستيرين أو البولى إثيلين) أصبح يجعلها ذات أهمية خاصة كمواد قابلة للتحلل

الضوئى. ومثل هذه المتبلمرات المستبدلة [جزئيا] بالكيتون ثابتة فى الضوء الصناعى، ولاتقوم بالتفاعلات الكيموضوئية إلا حينما تتعرض لموجات ضوئية قصيرة مثل تلك الموجودة فى ضوء الشمس.

وهناك طريقة أخرى لتفصيل جزيئات طويلة من البلاستيك تناسب احتياجات الطبيعة بإدخال مجموعات جزيئية تعتبر شهية ولذيذة لبعض الكائنات الدقيقة الموجودة فى البيئة، وتقوم هذه الكائنات المجهرية النهمة بمهمة تحطيم الجزيئات الطويلة إلى أجزاء أصغر. والأمل معقود - بمساعدة مثل هذه الابتكارات - أن يأتى يوم تتضاءل فيه مشكلة نفايات البلاستيك؛ وتضمحل ثم تتلاشى.





الفصل الثانى

جودة البيئة من خلال الكيمياء

Environmental Quality Through Chemistry

يحاول كل مجتمع أن يوفر لأفراده غذاءا كافيا ومأوى مناسبا وبيئة صحية، وحين يتم تأمين هذه الاحتياجات الأساسية، يتحول الاهتمام إلى الراحة والرفاهية. وبقدر ما يتحقق من كل هذه التطلعات تتحدد جودة ونوعية الحياة. إلا أن الأمر غالبا ما يتطلب خيارات معينة، حيث يمكن تحقيق أحد هذه القيم أو بعضها عموما بسهولة على حساب القيم الأخرى. واليوم نجد أن رغباتنا فى إيجاد وفرة من البضائع الاستهلاكية، أو الطاقة، أو سهولة الإنتقال، تتعارض مع الحفاظ على بيئة صحية. ولقد أصبح أحد هموم وقتنا الحاضر هو حماية بيئتنا فى مواجهة تعداد سكانى عالمى متزايد، وتركيز مستمر للكثافة السكانية فى الحضر، ومستويات معيشية آخذة فى الارتفاع.

وتدهور البيئة ـ المصحوب بتهديدات للصحة وتأثر نظم التبيؤ [التوافق البيئى] ـ ليس بظاهرة جديدة، فلقد لوحظ تعكير الإنسان لصفو البيئة منذ عصور التاريخ الأولى المدونة. وبدأت مشاكل الصرف الصحى مع مولد المدن. وقبل أن يحل القرن العشرين بزمن طويل، بليت مدينة لندن بتلوث الهواء الناجم عن النيران المستخدمة فى التدفئة والطبخ. ولقد كان قصر عمر عمال نظافة المداخن الناتج عن إصابتهم بالسرطان أحد الأمثلة المبكرة لمشكلة التلوث الصناعى الصحية، وهو ما يمكن أن نعزيه الآن لفترات التعرض الطويلة للسناج، ومحتوياته الضئيلة من المواد المسرطنة [المسببة للسرطان] (الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الأنوية).

وقد نجد بعض العزاء ـ مع ذلك ـ فى كون التلوث البيئى ليس اكتشافا جديدا، حيث يزداد تعداد سكان العالم باستمرار، بينما تنمو المدن بسرعة أكبر، ويزداد معدل استهلاك الفرد للطاقة واستخدامه لها باضطراد. ولقد أصبحت مشاكل التلوث أكثر وضوحا، فنلاحظ الآن تفاعلات دقيقة فى العالم حولنا، ونكتشف تأثيرات

ثانوية مرت دون أن نلحظها من قبل. فلقد بدأ عدد من الاختلالات البيئية فى الظهور على المستوى العالمى. و تذكرنا الحوادث الصناعية العارضة - مثل تلك الحادثة فى بوبال بالهند وسيفيزو بإيطاليا - بأن الإنتاج على نطاق واسع لتلبية احتياجات المستهلك قد يتطلب التعامل مع كميات كبيرة من مواد مخزونة لها خطورة كامنة. ويوضح الحادث المأساوى فى بوبال هذه المشكلة، فلقد حدث فى دولة ابتليت بالمجاعة، واستخدمت المواد السامة لتصنيع منتجات حافظت على آلاف الأنفس سنويا عن طريق زيادة كميات الإمداد والتموين الغذائى.

وفى الجانب الإيجابى، فإننا نجد وعيا عاما كبيرا بأهمية الحفاظ على جودة البيئة، ففى الولايات المتحدة الأمريكية، أبدى معظم المواطنين - من ذوى الانتماءات السياسية المتباينة - استعدادهم لدفع المزيد من المال من أجل منتجات تحافظ على البيئة (مثل وقود السيارات الخالى من الرصاص)، وكذلك دفع مزيد من الضرائب لتحسين بيئتهم. ولقد بدأت هذه الممارسات تنتشر خارج الولايات المتحدة الأمريكية؛ وهو عامل هام للحفاظ على البيئة من المشاكل ذات الطبيعة الكونية.

وتتطلب الاستراتيجيات الفعالة لتأمين البيئة من حولنا معرفة وفهما ملائمين، فلابد وأن نكون قادرين على الإجابة على الأسئلة التالية :

* ماهى المواد التى نجدها فى الهواء والمياه والتربة والغذاء، ويحتمل ألا تكون مرغوبة؟
* من أين أتت هذه المواد؟
* ماهى الخيارات المطروحة أمامنا - من حيث المنتجات أو العمليات البديلة - لنقلل أو نقضى على المشاكل المعروفة؟
* كيف تعتمد درجة الخطورة على مقدار التعرض لمادة بذاتها ؟ وكيف نختار من بين البدائل المتاحة التى تقترح علينا طرقا تؤدى إلى تصحيح الأوضاع؟

من الواضح أن الكيميائيين يلعبون دورا محوريا فى الأسئلة الثلاثة الأولى المهمة. وحتى نستطيع تحديد نوع المواد التى توجد فى البيئة، فإننا نحتاج إلى كيميائيين متخصصين فى التحاليل الكيميائية لتطوير تقنيات تحليلية أكثر حساسية وانتقائية. وحتى نستطيع تعقب هذه الملوثات ومعرفة مصدرها، فإننا ننظر - مرة ثانية - إلى الكيميائيين المتخصصين فى التحاليل وهم يعملون كمخبرين لتقصى الحقائق - عادة بالتعاون مع خبراء الأرصاد الجوية، وعلوم البحار، والبراكين، والمناخ، وعلوم الأحياء، وعلوم المياه. وقد يتطلب البحث عن أصول هذه الملوثات فهما كيميائيا مفصلا للتفاعلات التى تحدث فيما بين مصدر التلوث والمنتج النهائى الضار أو السام. ولذلك فإن تطوير الخيارات يحتاج إلى استعراض المدى الكامل للكيمياء. فإذا كان تقليل معدل الوفيات الناجم عن الملاريا يجب أن ينخفض بدون استخدام الـد.د.ت. نظرا لبقاء المركب ثابتا فى البيئة،

فماهى المادة التى يمكن تحضيرها، وتكون لها نفس الفاعلية فى إنقاذ الأرواح إلا أنها تتحلل تلقائيا؟ وإذا كان ولابد لنا من استخدام مصادر طاقة أقل نقاء، حتى نستطيع تلبية احتياجاتنا من الطاقة، فما هى الحفازات والعمليات الجديدة التى يمكن استحداثها لتجنب جعل المشاكل القائمة ـ من المطر الحمضى وأضرار المواد المسرطنة الناجمة عن محطات الكهرباء الحارقة للفحم ـ أكثر سوءا؟

وبالتالى فلابد لمجتمعنا أن يؤمن صحة وكفاءة مؤسساته الكيميائية إذا أراد تحذيرا مبكرا عن دمار بيئى ناشئ، وإذا ابتغى فهما لأصول هذا التدهور البيئى، وإذا تطلب بدائل ممكنة اقتصاديا ليختار الحلول من بينها. وتقوم التخصصات الأخرى باسهاماتها الخاصة، إلا أنه لا يوجد من بينها تخصص يؤدى دورا مركزيا أكثر من الدور الذى تؤديه الكيمياء.

ويقع السؤال الرابع ـ الذى يختص بالحد الذى يعتبر عنده التعرض لمادة ما خطرا ـ فى مجال اختصاص الأطباء، وعلماء السموم، وعلماء الأوبئة. وتواجه هذه التخصصات العلمية الآن تحديات خطيرة حيث أدرك المجتمع العلاقة العكسية بين مدى خفض الخطورة ـ بحيث تصبح ضئيلة للغاية ـ وجسامة ما يتكبده المجتمع من تكاليف لتحقيق ذلك. ولابد لمهنة الطب أن تشحذ معرفتها المتعلقة بالمخاطر المصاحبة لمواد مثل الرصاص فى الهواء، والكلوروفورم فى ماء الشرب، والاسترنشيوم المشع فى اللبن، والبنزين فى أماكن العمل، والفورمالدهايد فى المنازل. ولم تعد الإفادة النوعية ـ بأن صنفا معينا من المواد قد يكون مسرطنا ـ كافية، فلابد أن يكون فى استطاعتنا أن نقدر الأخطار ومدى تكلفتها فى مقابل الفوائد التى قد نفقدها إذا تم الحد من استخدام هذا الصنف من المواد. وأن نقارن هذه الأخطار بتلك الموجودة أصلا بالمعدلات الطبيعية. والأهم من ذلك أن المجتمع لايستطيع أن يدفع التكاليف الإضافية لكى يتخلص من كل الأخطار، فكلما رغبنا فى تخفيض درجة الخطورة لتقترب من العدم، فإن الثمن لتحقيق ذلك يرتفع بشكل لانهائى.

وفى النهاية فإن الاختيار من بين البدائل لابد أن يصبح فى دائرة اهتمام الجماهير، فالكيميائيون ـ والعلماء فى التخصصات الأخرى ذات العلاقة ـ يتحملون مسئولية إعلامية خاصة وهامة. فكل قرار ينبغى تزويده بأفضل الآراء العلمية المتاحة وأكثرها موضوعية، وليس هناك ماهو أكثر إحباطا لمواطنى الولايات المتحدة الأمريكية وحكومتهم من مجابهة اتخاذ قرارات بدون معرفة كل الحقائق، أو بدون الفهم الجيد للأسس العلمية المصاحبة لها. والعلماء ـ بما فيهم الكيميائيون، لابد وأن يتحملوا مسئولية تزويد الجمهور، ووسائل الإعلام، والحكومة، بصورة واقعية توضح الحقائق بلغة تخلو من المصطلحات الفنية المتخصصة. ويجب أن توطد هذه الصورة الإطار العلمى لقرار محدد، وتشير إلى البدائل المطروحة أمامنا.

تحويل الاكتشاف إلى حماية

Turning Detection into Protection

يجب أن تبنى كل استراجياتنا لحماية البيئة على معرفة المستويات الواقعية لحدود الخطر، وعلى مقدرتنا على اكتشاف مادة مضرة معينة قبل أن تصل خطورتها إلى تلك المستويات بوقت كاف. وينبغي على الكيميائيين الاستمرار فى شحذ مهاراتهم التحليلية حتى يتمكنوا من مراقبة مادة معينة - حتى ولو كانت تركيزاتها أقل بكثير من حدود الخطر - قبل أن تصبح إجراءات التصحيح الملحة ضرورية. وحين يصبح ذلك ممكنا فإننا نرى **أن الاكتشاف يمكن أن يصبح مساويا للحماية.**

وللأسف، فإن أجهزة الإعلام، والعامة، وهيئاتنا الحكومية، قد قامت فى أغلب الأحيان بمساواه الاكتشاف بالخطر. ويقوم ذلك على افتراض عام بأن المادة التى يتبين أنها سامة عند تركيز معين تصبح سامة عند أى تركيز. وهناك أمثلة عديدة تدحض هذا الاعتقاد، وتثبت أنه ليس صحيحا دائما. ولنأخذ أول أكسيد الكربون كمثال، فإن هذا المركب الموجود دائما فى الطبيعة، يصبح ساما بدرجة خطيرة عند تركيزات تفوق ألف جزء فى المليون، ويعتبر هذا الغاز ذا تأثيرات سلبية على الصحة عند التعرض لتركيزات منه تتجاوز عشرة أجزاء فى المليون لفترات طويلة. وبالرغم من ذلك، فنحن لانقفز إلى الاستنتاج أنه يجب تنقية الهواء تماما من غاز أول أكسيد الكربون !! سوف يكون ذلك سخفا (ومستحيلا فى الوقت نفسه)، لأننا نعيش وننمو فى مناخ طبيعى يحتوى دائما على كم محسوس من أول أكسيد الكربون؛ حوالى جزء واحد فى المليون. وبوضوح، فإن مهمتنا هى أن نقرر من أين نبدأ تحركنا للفصل بين حد التسمم المعروف والحدود الآمنة المعروفة (وهو ما حاولت هيئة حماية البيئة EPA أن تفعله).

ويمثل عنصر السلنيوم مثالا آخرا مثيرا للاهتمام، فإن بعض النباتات التى تنمو فى تربة بها قدر عال نسبيا من السلنيوم تجنح إلى تركيز ذلك العنصر إلى مستويات تتسبب فى تسمم الحيوانات التى تتغذى على هذه النباتات. ويعتبر نبات *"استراجالوس Astragalus"* أحد هذه الأمثلة - وله اسم شائع "لوكوويد Locoweed" [نبتة الجنون - وهى نبتة سامة إذا أكلتها الماشية أصيبت بالداء العصبى المعروف بجنون الماشية.] ويستطيع القمح أن يفعل نفس الشيء، فالدجاج الذى يتغذى على قمح به قدر عال من السلنيوم ينتج أجنة مشوهة، بينما لا يتأثر الإنسان بقدر ملحوظ. ومن ناحية أخرى، فإنه من الثابت الآن أن السلنيوم هو **عنصر غذائى أساسى** فى وجبات الفئران، والدجاج، والخنازير. وعلاوة على ذلك فإن وجود السلنيوم - بنسب ملائمة - يعتبر عنصرا طبيعيا مضادا للسرطان، فهو أحد مكونات بروكسيداز الجلوتاثيون (Glutathione peroxidase) وهو إنزيم يقوم بتكسير الهيدروبيروكسيدات [فوق الأكاسيد المهدرجة] الضارة. وفى الصين، يعانى الأطفال الذين تحتوى دماؤهم على نسبة منخفضة من السلنيوم من الإلتهاب المضاعف للعضلة القلبية (داء كيشان Keshan

desease)، بينما يعانى البالغون من ازدياد معدل الوفاة بسبب السرطان، وكذلك من ارتفاع معدل الإصابة بسرطان الكبد. ومن الواضح أن السلنيوم عنصر أساسى لصحة الإنسان والحيوان عندما يكون بمستويات تركيز مناسبة، ويصبح ساما إذا زادت تلك المستويات. وتقدر الجرعة الغذائية المناسبة من السلنيوم للبالغين - طبقا لتوصية المجلس القومى للبحوث [الأمريكى] - فيما بين خمسين إلى مائة ميكروجرام يوميا. ولقد تم حاليا تحديد الجرعة المسموح بها من السلنيوم فى ماء الشرب - بواسطة هيئة حماية البيئة - بعشرة أجزاء فى البليون. وقد يكون هذا المستوى - الذى تم تحديده لتفادى إمكانية حدوث التسمم - أقل بعشر مرات عن المستوى اللازم للتأثير على الصحة المثالية. ويبين هذا المثال بوضوح أن اكتشاف وجود مادة بتركيزات ضئيلة فى البيئة - والتى قد تكون سامة عند تركيزات عالية منها - لايعنى أن الخطر قائم. بل على العكس، فإن اكتشافها المبكر يفسح لنا وقتا لنتخذ قرارات متأنية حول المصادر، والاتجاهات، والمستويات التى يمكن عندها التحرك للتصحيح فى الوقت المناسب. **فالاكتشاف حماية.**

ولقد نادى بعض الناس بصوت عال - عند تعرضهم لتلوث البيئة - بأن يصبح مستوى الخطر صفرا - ويعنى "مستوى الخطر صفرا" أن نصل إلى تحرر كامل ومطلق من أى خطر محتمل. ففى مثال أول أكسيد الكربون المذكور من قبل، يعنى ذلك التخلص من كل جزيىء من أول أكسيد الكربون فى كل الهواء الجوى. وفى الاتجاهات الحديثة، تم استبدال هذا الإتجاه المستحيل المنال - الخطر صفرا - تدريجيا بفلسفة أكثر رقيا هى تقدير الخطر / إدارة الخطر. وفى حالتى تقدير الخطر وإدارته، أصبحت النغمة السائدة هى الأهمية القصوى لتحقيق القدرة على تحليل أنظمة معقدة من الهواء، والماء، والتربة، والأنظمة الحيوية التى قد تحتوى على مئات المركبات الكيميائية الموجودة فى الطبيعة. وتعتمد الاستنتاجات الخاصة بمصادر المواد الملوثة، أو تحركاتها، أو مصيرها على القياسات البيئية الملائمة، سواء أكان الموضوع هو المطر الحمضى، أم تغير المناخ العالمى، أم تدمير طبقة الأوزون، أم التخلص من النفايات السامة. وتعتمد القرارات الفادحة التكلفة - حول كيفية حماية جودة مواردنا من الهواء والماء والتربة - أحيانا على معلومات بيئية غير كافية وغير دقيقة إلى حد خطير. ولقد كانت المشروعات السريعة - مثل مشروع "الميزانيات الهائلة Superfund" لمعالجة الأزمات الناجمة عن الاستراتيجيات السابقة غير الفعالة - باهظة التكلفة. وقد يكون أفضل استثمار مستقبلى هو الاستثمار فى علوم البيئة الأساسية الطويلة الأمد، وتقانات الرصد والمراقبة، لتجنب الحاجة لبرامج الترميم [العاجلة] المكلفة.

ويتطلب رفع الكفاءة للقياسات البيئية أدوات محسنة، والتحدى هنا هو قياس تركيزات ضئيلة من مركب ما يوجد فى مخلوط معقد يحوى مركبات عديدة أخرى غير ضارة. والأهداف الأساسية من البحوث فى تحاليل البيئة ومراقبتها هى تحسين الحساسية، والانتقائية، وفصل المواد، واختيار العينات، والدقة، والسرعة، وتفسير

البيانات. فعلى سبيل المثال، يتعلق أحد مجالات البحوث النشطة بتقنيات الفصل بين المواد، ليسمح بالتحليل السريع والموثوق به لمخاليط الملوثات والمبيدات المعقدة الموجودة فى الفضلات السامة، والجداول والبحيرات الملوثة، والعينات البيولوجية. وتتمثل إحدى قصص نجاح الانتقاء التحليلى فى تطوير الطرق التحليلية كى تسمح بالفصل والقياس الكمى لإثنين وعشرين نظيرا ـ كل على حدة ـ لرباعى كلورو داى اكسين tetrachlorodioxin على مستوى أجزاء من التريليون (جزء فى ١٠^١٢)!

Cl Cl Cl Cl — 2,3,7,8

2,3,6,9

1,2,3,7

etc

كم يوجد فى الشكل ٢،٣،٧،٨ السام؟ تحدى تحليلى

يوجد اثنان وعشرون مركبا مختلفا لرباعى كلوروداى أكسين

لا يمكن نقل الفصائل ذات النشاطية العالية فى الجو إلى المعمل للتحليل. وتمثل هذه المواد تحديات من نوع خاص، فهى تتطلب بحوثا تهدف إلى تطوير تقنيات الاستشعار عن بعد التى تستطيع قياس تركيز هذه المواد فى موقع تكونها الأصلى. وتتضمن النجاحات السابقة فى هذا المجال قياس الفورمالدهايد وحمض النيتريك فى دخاب [كلمة تعنى الدخان الضبابى وتم نحتها من دخان وضباب على غرار الكلمة الانجليزية Smog وتوجد فى بعض المراجع الأخرى "ضبخن"] مدينة لوس أنجلوس بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء، حيث تم قياس الامتصاص الناتج عن وجود هذه الملوثات من مسافات تزيد عن الكيلو متر. ولقد أمكن بواسطة هذه التجارب التحديد المتزامن لتركيزات الفورمالدهايد، وحمض الفورميك، وحمض النيتريك، ونيترات البيروكسى اسيتيل، والأوزون، فى الهواء على مستوى الأجزاء من البليون. لاحظ أن جزءا فى البليون (جزء واحد من الملوث فى ١٠^٩ أجزاء من الهواء) هو تركيز ضئيل جدا بدرجة لا تسبب أى مضايقة، إلا أنها قد تكون كافية لتؤثر فى التفاعلات الجوية. ولقد استخدمت أجهزة الليزر المسحية القائمة على تقنيات شبيهة بالرادار (المسماه "بالليدار Lidar") بنجاح لقياس ثانى أكسيد الكبريت على مستوى الجزء من المليون فى سحب الدخان الهائلة التى وجدت فى إتجاه الرياح المجاورة لمحطات الطاقة التى تعمل بالفحم. وتستطيع

صمامات الليزر الثنائية القابلة للتوليف أن تزودنا أيضا بكشف فورى عن الملوثات الناتجة من أجهزة الاحتراق الداخلية عند فوهة ماسورة العادم.

وتحتاج العديد من تقنيات الليزر - التى تشمل طرق الامتصاص، والاشعاع الفلورى (Fluorescence)، والرامان المتزامن، وثنائى الليزر - إلى اختبارات أكثر شمولا لإمكانية استخدامها فى تحليل الغلاف الجوى. فيجب أن يكون أحد أهداف هذا البحث هو تحقيق قياسات أفضل لطبقة التروبوسفير (أقرب طبقة من الغلاف الجوى تحيط بالكرة الأرضية) وكذلك طبقة الاستراتوسفير التى تعلوها. ونحن فى حاجة إلى طرق سريعة، وموثوق بها، ودقيقة، وأقل تكلفة، لقياس تركيزات المواد الموجودة بقدر ضئيل، مثل جذور الهيدروكسيل OH الحرة، التى تلعب دورا رئيسيا فى الكيمياء الجوية.

وتكتسب البحوث الموجهة نحو الحفاظ على الحالة الكيميائية لمكونات البيئة أهمية لأننا ندرك الآن أن كلا من السمية، وسهولة الحركة من مكان إلى آخر، تتباين بشدة حسب الصورة الكيميائية الخاصة. فالكروم فى حالة الأكسدة السداسية سام بينما يقل تأثيره السام كثيرا فى حالة التكافؤ الثلاثية، وربما يكون وجود عنصر ضئيل التركيز ضروريا للحياة فى بعض الأنظمة الحية. ويستطيع الزرنيخ - فى بعض أشكاله - الحركة بسرعة خلال منابع المياه الجوفية الطبيعية، بينما لاتسهل حركة أشكال أخرى منه حيث يلتصق بشدة بالصخور أو التربة ويمتز على أسطحها. ويشكل أحد الأشكال التركيبية - من بين الإثنين والعشرين تركيبا المحددة - لرباعى كلورو داى أكسين سمية لحيوانات التجارب تزيد ألف مرة عن الشكل التالى له فى السمية. وتوضح هذه الأمثلة أهمية الطرق التحليلية التى تسمح بتمييز الأشكال الكيميائية للملوثات المحتملة وتحديد كمياتها. وتعتبر الكيمياء الكهربية، والتحليل الكروماتوجرافى، وقياسات أطياف الكتلة من بين التقانات الفعالة المستخدمة فى مثل هذه الدراسات.

إن تعقيدات المشاكل البيئية تتطلب تحليل كميات هائلة من البيانات، فهناك حاجة إلى البحث العلمى للمساعدة فى تفسير المعلومات المتراكمة، والتوظيف الجيد لها. وسوف توفر التطورات فى مجال الذكاء الاصطناعى - التى تستخدم طرق التعرف على الأشكال والأنماط - قدرة تفسيرية قيمة. ولقد أدى التقدم الحديث فى المعالجات الدقيقة وأجهزة الحاسب الآلى الصغيرة إلى البدء فى استخدامها كأجهزة قياس "ذكية". كما أنه لابد من الإهتمام بتجميع البيانات البيئية وتنظيمها وتخزينها.

الأوزون فى طبقة الاستراتوسفير

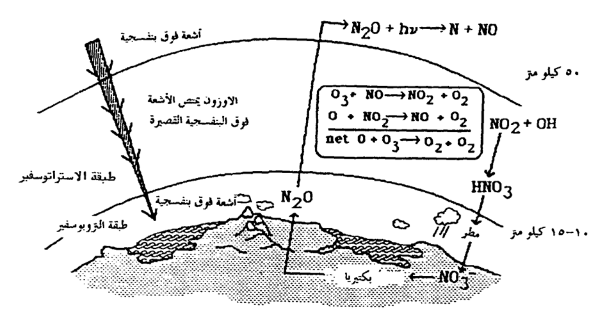
Ozone in the Stratosphere

لقد أثيرت احتمالية تلوث طبقة الاستراتوسفير - إلى الحد الذى يصل إلى الإزالة الجزئية لطبقة الأوزون الواقية - لأول مرة منذ ما لا يزيد عن إثنى عشر عاما، ولقد لاقت هذه الفكرة - التى بدت غير محتملة - الكثير من الدعم العلمى، وأصبحت واحدة من أوضح الأمثلة على وجود مشكلة بيئية خطيرة على امتداد الكون كله. وهى - علاوة على ذلك - تشير إلى دور الكيمياء المحورى فى فهم هذه المشكلة وتحليلها وحلها.

ولماذا ينبغى أن يساورنا القلق من أجل كيمياء الاستراتوسفير؟ فالأوزون فى طبقة الاستراتوسفير هو المرشح الطبيعى الذى يمتص أشعة الشمس فوق البنفسجية ذات الطول الموجى القصير، الضارة للحياة، ويحجبها. والهواء فى الاستراتوسفير عبارة عن طبقة عديمة السحاب، جافة، باردة، تقع على ارتفاع يتراوح بين عشرة وخمسين كيلومترا فوق سطح الأرض، يمتزج ببطء شديد فى الاتجاه الرأسى، بينما يمتزج بسرعة شديدة فى الاتجاه الأفقى. وبالتالى فإن الملوثات الضارة بمجرد دخولها فى طبقة الاستراتوسفير، لا تظل باقية فيها لسنوات عديدة فقط بل تنتشر أيضا بسرعة حول الكرة الأرضية عبر الحدود والمحيطات؛ مما يجعل المشكلة كونية حقا. وسوف ينتج عن النقص الشديد لدرع الأوزون زيادة فى الأشعة فوق البنفسجية الخطيرة على سطح الكرة الأرضية.

وحتى نفهم مدى سهولة حدوث خلل فى طبقة الأوزون، فإنه من المفيد أن ندرك أن الأوزون هو فى الحقيقة مكون ضئيل التركيز فى طبقة الاستراتوسفير، فيشكل - فى أقصى تركيزاته — مجرد أجزاء قليلة من المليون من جزيئات الهواء. ولوكانت طبقة الأوزون مركزة فى غلاف رقيق من غاز أوزون نقى يحيط بالكرة الأرضيه عند الضغط الجوى العادى لبلغ سمكها ثلاثة ميلليمترات فقط (ثمن بوصة). وعلاوة على ذلك، فإن آليات تدمير طبقة الأوزون تعتمد على تفاعلات متسلسلة يستطيع أن يقوم فيها جزيىء ملوث واحد بتدمير عدة آلاف من جزيئات الأوزون قبل أن ينتقل إلى طبقات الغلاف الجوى السفلى، ويتم إزالته بالأمطار.

لقد ظهر دور الكيمياء الهام فى فهم هذه المشكلة من خلال التعرف على سلسلة من العمليات المدمرة للأوزون. فمنذ خمسين عاما مضت، تم وصف تكون طبقة الأوزون فى وسط جو الاستراتوسفير بطريقة بدائية فى صورة أربعة تفاعلات كيميائية وكيموضوئية تشمل مجموعات الأكسجين النقية (O، و O_2 و O_3). ونحن نعرف - اليوم - أنه لابد وأن نأخذ فى اعتبارنا معدلات مائة وخمسين تفاعلا كيميائيا على الأقل حتى نقترب من تصور لنموذج دقيق يصف طبقة الاستراتوسفير الحالية، ويتكهن بدقة بالتغيرات التى قد تنجم عن إدخال الملوثات المتنوعة. وتبدأ الكيمياء [لهذه العملية] بامتصاص الأشعة فوق البنفسجية من الشمس

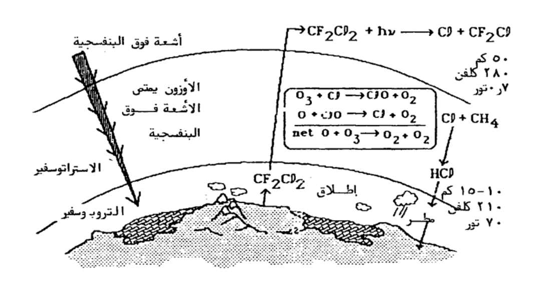


أكاسيد النيتروجين تختزل أوزون الاستراتوسفير

بواسطة جزيئات الأكسجين O_2 فى الاستراتوسفير، فيحدث تكسير للرابطة الكيميائية وينتج الأوزون O_3 وذرات الأكسجين .O وحينئذ، إذا تم دخل أكسيد النيتريك NO بطريقة ما إلى الاستراتوسفير ـ فإن تفاعلا كيميائيا متسلسلا هاما يحدث، حيث يتفاعل أكسيد النيتريك NO مع الأوزون ليكون ثانى أكسيد النيتريك NO_2، بينما يتفاعل ثانى أكسيد النيتريك NO_2 هذا مع ذرة أكسجين ليولد أكسيد النيتريك NO مرة ثانية. ويمهد هذان التفاعلان معا لحدوث دائرة حفزية فعلية يصبح فيها أول وثانى أكسيد النيتريك NO و NO_2 هما العاملين الحفزيين، ولا يستهلك أى منهما، حيث أن كل منهما يتم إعادة توليده فى الدورة الكاملة. ومحصلة تأثير كل دورة هو استهلاك ذرة أكسجين واحدة وجزيىء أوزون واحد (ويتم تسميتهما معا "بالأكسجين الفردى odd oxygen".(ومن المعتقد الآن أن هذه الدورة الحفزية هى الآلية الرئيسية لتكسير الأوزون فى الاستراتوسفير). ويتم الحصول على أكاسيد النيتروجين فى المناخ الطبيعى عند سطح الأرض بالإفراز البيولوجى العادى لأكسيد النيتروز N_2O بواسطة بكتيريا التربة والبكتيريا البحرية. ويمتزج هذا الجزيىء الخامل نسبيا ببطء فى الاستراتوسفير حيث يستطيع امتصاص الأشعة فوق البنفسجية، ثم يتفاعل لينتج أول وثانى أكسيد النيتريك NO و NO_2 .

ومن المتوقع طبعا أن تقوم أكاسيد النيتروجين التى أولجت مباشرة فى الاستراتوسفير بتحطيم الأوزون هى الأخرى، ولقد كان هذا هو الأساس لإدراكنا الأولى للخطر الذى يهدد طبقة الأوزون ـ مثل الأسراب الهائلة من الطائرات التى تفوق سرعتها لسرعة الصوت والتى تطير فى ستراتوسفير الغلاف الهوائى مخلفة أكاسيد

النيتروجين من عادم محركاتها. كما تنتج الانفجارات النووية أيضا كميات كبيرة جدا من أكاسيد النيتروجين التى يتم حملها إلى الاستراتوسفير بواسطة دوامات كرات النار الساخنة [الناتجة عن الانفجار النووى.] ولقد تنبأت دراسة أجرتها الأكاديمية القومية للعلوم [الأمريكية] فى عام ١٩٧٥ بتآكل جزء كبير من طبقة الأوزون فى حالة نشوب حرب نووية شاملة، إلا ان تأثير الحرب النووية البيئى قد يبدو معدوما بالمقارنة بما اقترح حديثا من احتمال حدوث "شتاء نووى". ويوضح هذان التأثيران مدى رقة الغلاف الهوائى وحساسيته للتحولات الكيميائية.



الكلور أيضا يمكن أن يختزل أوزون الاستراتوسفير

وفى عام ١٩٧٤، عندما بدأ الإهتمام بإصلاح الاستراتوسفير يصل إلى مراحل التحليل العلمى، ثار قلق حول ملوثات هوائية أخرى من صنع الانسان. فلقد أصبحت الهالوكربونات مثل CF_2Cl_2,$CFCl_3$ (كلوروفلورو الميثان أو CFMs) شائعة الاستعمال كمواد دافعة فى معلبات الرش والسوائل المبردة نظرا لخمولها الكيميائى بالدرجة الأولى، فانعدام فاعليتها يعنى انعدام سميتها أو تأثيراتها الضارة فى الكائنات الحية. ولكن الشيىء المثير للسخرية، إن ذلك كان يعنى [أيضا] أنه لا يوجد مكان يمكن أن تذهب إليه مركبات الكلورو فلورو ميثان، CFMs، إلا الصعود - عاليا إلى داخل طبقة الاستراتوسفير حيث يمكن تحللها ضوئيا بالأشعة فوق البنفسجية. وأدرك الكيميائيون حينئذ أن فصائل الكلور الناتجة عن حدوث ذلك ClO و Cl، يمكن أن تدخل فى دائرة حفزية خاصة بها لتدمر الأوزون بطريقة مشابهة لما تسببه أكاسيد النيتروجين من دمار.

وبمجرد التعرف على هذا الاحتمال، بدأ تحليل كيمياء أوزون الاستراتوسفير بالكامل يأخذ شكلا جديـا، وقـامت لجنة دولية - تم تشكيلها بواسطة الأكاديمية القومية للعلـوم [الأمريكيـة] - بدراسـة مـدى معرفتنـا بكـل جوانـب المشكلة بشكل تفصيلي. وأصبح واضحا أن الكيمياء الإضافية التي دخلت الاستراتوسفير لم تقتصر على إضافة هذين التفاعلين الكيميائيين الحفزيين فقط إلى القائمة، بل بلغ مجموع التفاعلات نحو أربعين تفاعلا جديدا تشـمل أصناف أخرى مثل ClO_2Cl ، HCl، $HOCL$ ، $ClONO_2$. ولـم يسـبق أبـدا دراسـة أغلـب هـذه التفـاعلات فـى المختبر.

ولقد تصدى الكيميائيون لهذا التحدي، فقاموا بقياس ثوابت يعول عليها لمعدلات التفاعلات في المختبر، كما قاموا باستجلاء الكيمياء الضوئية للمركبات المشكوك فيهـا، مسـتخدمين المنظومـة المتكـاثرة للطـرق التجريبيـة الحديثة. ولقد تحقق تطور مذهل حديثا في هذا المجال، حيث أصبح مـن الممكـن تقريبـا تخليـق أى مجموعـات جزيئية نشطة مرغوبة فى المختبر، وقيـاس معـدلات تفاعلاتهـا مـع مكونـات الغـلاف الجـوى الأخـرى. ولقد أصبحت مثل هذه القياسات المباشرة لهذه التفاعلات الفائقة السـرعة - التـى كـانت أمـلا بعيـد المنـال فـى العقد الماضي - واقعا الآن.

وأخيرا، فلقد حدثت ثورة فى القياسات الحقلية لبعض المجموعات الجوية الثانوية بسـبب بعـض التطـورات الحديثة فى مجال الكيمياء التحليلية. حيث تم تعديل طـرق اسـتحدثت أصـلا فـى الدراسـات المختبريـة للكشـف فائق الحساسية عن الفصائل النشطة للغاية وموائمتها لقياس تركيزات مكونات مثل ClO, Cl, OH, O كـأجزاء من التريليون فى الغلاف الجوى الطبيعى. ولقد تم تحقيق ذلك حديثا بواسطة تجـارب يقـوم فيهـا بـالون مملـوء بالهيليوم بحمل مجموعة معقدة من الأجهزة إلى أعلى الاستراتوسفير حيث يتم إسقاط هذه المجموعة بينما هـى معلقة بواسطة مظلة هوائية (باراشوت). وتقوم هذه الأجهزة بقياس تركيزات بعض الأصناف الكيميائية الهامـة ضئيلة التركيز - بينما تتحرك هبوطا خـلال الاستراتوسـفير - وترسـل المعلومـات إلـى محطـة أرضيـة. ولقد أجريت حديثا جدا أول تجربة ناجحة تم فيها إنزال مجموعة الأجهـزة لمسـافة تـتراوح بيـن عشـرة إلـى خمسـة عشر كيلو مترا من محطة بالون ثابتة وتم سحبها مرة ثانية، كما لو كان الأمر لعبة "يويو" عملاقة. ونتاج هـذه الطريقة هو زيادة هائلة لكمية المعلومات التى يمكن الحصول عليها من رحلة طيران منطادية واحدة، كما أنهـا تسمح بدراسة التغيرات فى الاستراتوسفير فى كل من المكان والزمان.

لقد تحقق الكثير خلال السنوات العشر الماضية، فقد تم - مختبريا - قيـاس أغلـب مـا نحتاجـه مـن المائـة أو المائة والخمسين عملية كيموضوئية ومعدلاتها، كما تم قياس العديد من المكونات ضئيلـة التركـيز فـى الغـلاف الجوى. إلا أنه ما زال يجب قياس مجموعتين كيميائيتين هامتين تحتويان على الكلور - $HOCl$ و $ClONO_2$ - فى أى مكان فى الاستراتوسفير. وما زلنا نحتاج إلى تحسين معدلات التفاعل للعديد من العمليـات الهامـة، ومـا

زالت تنقصنا الأرقام الدقيقة لتوزيع مكونات نتاتج العديد من التفاعلات. وبالرغم من كل ذلك، فلقد أعطت الدراسة الأساسية للأكاديمية القومية للعلوم [الأمريكية]، والمشروعات البحثية التى نتجت عنها ـ والدراسات اللاحقة لها ـ أسسا صلبة جاءت فى الوقت المناسب لإتخاذ قرارات تشريعية حول تنظيم استخدام مركب كلورو فلوروالميثان (CFM). ولقد أنتج الكيميائيون الصناعيون موادا بديلة أكثر قدرة على التحلل، عوضا عن مركبات الكلورو فلورو ميثان CFMs فى بعض التطبيقات، مثل استخدام الايروسول فى مكيفات الهواء، وفى أنظمة التبريد. ولقد وضعت برامج [مناهج] رصد فى المواقع الملائمة حتى يمكن ملاحظة الاتجاهات فى تركيب الاستراتوسفير أو التغيرات الحادثة فيه. ويعطينا موضوع أوزون الاستراتوسفير مثالا توضيحيا لحالة نستعرض فيها كيف يمكن للعلم أن يختبر الحلول المتعلقة بأى خلل بيئى محتمل حدوثه ويوضحها ويحددها. ولقد تم تجنب البدء فى وضع لوائح تنظيمية مبتسرة، حيث تم اكتشاف المشكلة مبكرا، مما سمح بالتوصل إلى تحليل هادىء وموضوعى، والقيام بأبحاث مركزة ومحددة لتقلل مدى الشك. ولقد قام الكيميائيون منذ بداية اكتشاف المشكلة بدور قيادى.

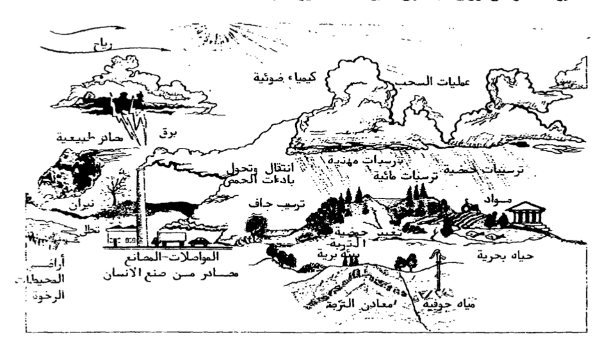
تقليل المطر الحمضى

Reducing Acid Rain

المطر الحمضى هو أحد مشاكل جودة الهواء الواضحة التى تواجهنا هذه الأيام. إن المواد الحمضية ـ والمركبات المؤدية إلى تكونها ـ تنجم عن احتراق وقود الحفائر لتوليد الطاقة وتوفير وسائل الإنتقال. وهذه المواد الحمضية هى فى الأصل عبارة عن أحماض مشتقة من أكاسيد الكبريت والنيتروجين. وهناك بعض المصادر الطبيعية لهذه المركبات، مثل البرق، والبراكين، والكتلة الحيوية المحترقة [الاحتراق الذاتى للمخلفات العضوية]، والنشاط الميكروبى، إلا أن هذه المصادر ـ باستثناء بعض الثورات البركانية النادرة ـ قليلة نسبيا حين يتم مقارنتها بالمواد المنبعثة من السيارات، ومحطات توليد الطاقة، والمسابك.

وتظهر آثار سقوط المطر الحمضى أكثر وضوحا فى أوربا والشمال الشرقى للولايات المتحدة الأمريكية، كما اجتذبت اهتمام الإعلام هناك، إلا أن المناطق المعرضة للخطر تشمل كذلك كلا من كندا، وربما جبال كاليفورنيا والجبال الصخرية [فى شمال غرب أمريكا]، والصين. ولقد لوحظ فى بعض الأماكن أحيانا وجود ترسيبات حمضيتها كحمضية الخل. وما زال مدى تأثيرات المطر الحمضى موضوع مجادلات مستمرة. ولقد كان الضرر الذى يصيب الحياة المائية فى البحيرات والجداول هو بؤرة الاهتمام الأصلى، إلا أن التلفيات التى تحدث للمبانى والجسور والمعدات تم التعرف عليها كأحد التداعيات المكلفة للمطر الحمضى. كما أن تأثير الهواء الملوث فى صحة الإنسان هو أصعب الأشياء التى يمكن تحديدها كميا.

إن أكبر قدر من التدمير يحدث للبحيرات التى تتميز بنظام تلطيف ضعيف [المقصود بنظام التلطيف هو التوصل إلى وسط يقاوم الحمضية أو القلوية للمحلول]، فحين توجد المواد الملطفة القلوية طبيعيا، يتم معادلة المركبات الحمضية فى المطر الحمضى، التى تتكون أغلبها من حمض الكبريتيك وحمض النيتريك وكميات أقل من الأحماض العضوية. إلا أن البحيرات الواقعة على طبقات أرضية جرانيتية (حمضية) تتعرض لضرر مباشر حيث تقوم الأحماض الموجودة فى المطر بإذابة الأيونات المعدنية [الموجودة فى التربة] مثل الألومنيوم والمنجنيز. ويمكن أن يتسبب ذلك فى نقص نمو النباتات والطحالب، وقد يؤدى – فى بعض البحيرات – إلى تدهور الحياة السمكية أو القضاء عليها. ويتراوح الضرر الحادث للنباتات من جراء هذا النوع من التلوث من تأثيرات ضارة فى أوراق النبات إلى تدمير أنظمة الجذور الدقيقة.



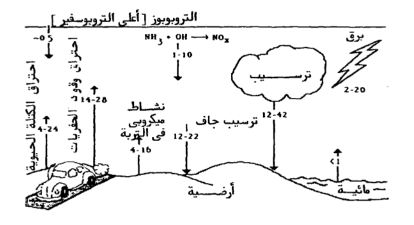
المطر الحمضى – المصدر هنا والأثر هناك

وفى منطقة مثل شمال شرق الولايات المتحدة الأمريكية، فإن المرشح الرئيسى لخفض التلوث هو محطات توليد الطاقة التى تستخدم الفحم المحتوى على تركيز عال من الكبريت. وتقدم لنا المنظفات الكيميائية التى تمنع انبعاث الملوثات أحد المعالجات الممكنة. والمنظف الكيميائى هو جهاز يعالج النواتج الغازية ليذيب الملوثات غير المرغوب فيها، أو يرسبها، أو يستهلكها. كما تقدم لنا المواد الحفازة التى تقلل انبعاث أكاسيد النيتروجين من كل من المصادر الساكنة أو المتحركة مثالا أخرا للدور الذى تستطيع أن تقوم به الكيمياء لتحسين نوعية الهواء.

إن الاستراتيجيات المتعددة لتقليل المطر الحمضى تتطلب استثمارات قد تصل إلى بلايين الدولارات سنويا. وبمثل هذا الدعم الباهظ فإن الفهم المتعمق للعمليات الجوية المتعلقة بانتقال هذه الملوثات وتحولاتها الكيميائية ومصيرها يصبح أمرا جوهريا.

ويتكون الترسيب الحمضى من كل من الترسيب "الرطب" (مثل هطول المطر وسقوط الجليد)، والترسيب الجاف (حيث يتم ترسيب الايروسول أو المركبات الحمضية الغازية على أسطح مثل حبيبات التربة أو أوراق النبات ....الخ). وما يترسب فى نهاية الأمر، عادة ما يكون قد دخل إلى الغلاف الهوائى فى صورة كيميائية مغايرة. فعلى سبيل المثال، يتأكسد الكبريت الموجود فى الفحم إلى ثانى أكسيد الكبريت، وهو الصورة الغازية التى ينبعث بها من فوهة المداخن. وعندما يتحرك هذا الغاز خلال الغلاف الهوائى فإنه يتأكسد ببطء ويتفاعل مع الماء ليكون حمض الكبريتيك - وهو الشكل الذى قد يترسب عليه على بعد مئات الأميال باتجاه الريح.

والمسارات التى تتكون من خلالها أكاسيد النيتروجين فى الجو، وتتفاعل فيه، وتزال منه فى نهاية الأمر، معقدة للغاية، فيكون النيتروجين والأكسجين عند تسخينهما فى درجات حرارة مرتفعة - فى محطات توليد الطاقة ، وأفران المنازل، ومحركات السيارات - أكسيد النيتريك، NO، الذى يتفاعل مع مواد مؤكسدة ليكون ثانى أكسيد النيتروجين NO_2، ويتكون فى النهاية حمض النيتريك HNO_3. ومازال التقدير الكمى للموازنة الكونية لأكاسيد النيتروجين - من أين تأتى وإلى أين تذهب - غير مؤكد.



مازال هناك قدر كبير من عدم التيقن فى الموازنة الكونية لأكاسيد النيتروجين

لقد اتضح الآن أنه سوف يصبح من الصعب علينا تقرير الإختيار الصائب لاستراتيجيات التحكم فى التلوث إلى أن تتوفر لدينا معرفة مستفيضة عن الدورات البيوجيوكيميائية لمختلف الأشكال الكيميائية للنيتروجين والكبريت والكربون، وكذلك مصادرها الكونية، ومصائرها . فالكيمياء الجوية وكيمياء البيئة هما المحوران

الأساسيان لبيئة أنقى وأكثر صحة. إن تطوير طرق موثوق بها نقياس العناصر ضئيلة التركيز فى الهواء، وحركية التفاعلات الجوية الهامة، واكتشاف عمليات كيميائية جديدة أكثر فاعلية لتقليل إنبعاث الملوثات هى كلها أهداف يجب أن تصبح إلتزاما قوميا للعقد القادم.

الحذر من تغير المناخ : تأثير الدفينه [الصوبة الزجاجية]

Guarding Against Climate Change: The Greenhouse Effect

فى خلال سعينا من أجل الغذاء، والمواد الاستهلاكية، والدفء للمنازل، والطاقة لمجتمعنا الصناعى، فقد قمنا بزيادة تركيزات العديد من الغازات ضئيلة التركيز [الآثارة] فى الغلاف الجوى. وتقوم بعض هذه الغازات بإمتصاص الطاقة الشمسية وتحويلها إلى حرارة قد تتسبب فى النهاية فى إحداث تغييرات مناخية ذات تداعيات مدمرة. وإذا سبب خروج هذه الغازات الناتجة عن النشاط الإنسانى إلى الغلاف الهوائى دفئا محسوسا لمناخ الكرة الأرضية، فقد تكون النتائج عندئذ هى حدوث فيضانات ناتجة عن انصهار الجليد القطبى، وفقدان الأرض الزراعية المنتجة وتحولها إلى صحراء، وحدوث مجاعة فى نهاية المطاف. وأكثر الغازات المعروفة بإمتصاص الطاقة الشمسية هو غاز ثانى أكسيد الكربون، إلا أن التأثير المشترك للزيادة فى أكسيد النيتروز، والميثان، وغازات أخرى قد يساوى تأثير ثانى أكسيد الكربون.

والطرق المستخدمة لتخفيض انبعاث الملوثات الأخرى ليست كافية فى حالة ثانى أكسيد الكربون بسبب الكميات الهائلة الناتجة عن حرق وقود الحفريات والكتلة الحيوية [الإحتراق الذاتى للمخلفات العضوية.] وهنا تظهر أهمية دورة الكربون البيوجيوكيميائية. فكيف سيكون الأثر الناجم عن إقتلاع الأشجار وحرقها لإزالة الغابات والأدغال فى دول العالم الثالث؟ وماهو الدور الذى يلعبه الميثان الذى تنتجه الحشرات الآكلة للخشب وغيرها من الأنواع؟ وهل يحتمل أن تحجب الجسيمات الصلبة والرذاذ السائل الموجودان فى الغلاف الجوى والناتجان عن الأنشطة البشرية ضوء الشمس ـ مما يعادل التأثيرات الناجمة عن زيادة ثانى أكسيد الكربون والميثان وأكسيد النيتروز؟ فلقد لوحظت تركيزات كبيرة من السناج والهباء الجوى [المواد السائلة العالقة فى الهواء] فى مناطق القطب الشمالى. ونحن نحتاج إلى فهم مصادر هذه المواد العالقة المكونة "ضباب القطب الشمالى Arctic Haze"، وتكوينها، وخواصها الإشعاعية، ومصيرها وتأثيراتها.

إن سلوك السناج فى الغلاف الجوى قد أصبح له دلالة أعظم نظرا لعدم التيقن من التأثيرات الجوية المحتملة للعمليات الحربية النووية. فلم تظهر فرضية أن التبريد العالمى هو من أثر السناج الناجم عن الحرب النووية إلا فى عام ١٩٨٢. ولقد أطلق عليها منذ ذلك الحين "الشتاء النووى" لأنه من المتوقع أن تسبب الحروب النووية ـ حتى المحدودة منها ـ ولوج كميات من السناج إلى الغلاف الجوى تكفى لحجب الشمس،

مما يؤدى إلى تجمد المحاصيل فى فصل الصيف. كما توجد شكوك كثيرة حول الفترة الزمنية التى يبقى فيها الهباء الجوى عالقا بالجو، وتأثيرات السناج على الإتزان الاشعاعى.

وبخلاف الملوثات المحلية، فإن مشاكل الملوثات الكونية محيرة، لأنها تتطلب تحركا على مستوى عالمى تختلف فيه رؤى مواطنى الدول المختلفة لأولياتهم. فلقد بنى تفضيل بعض الدول فى الماضى لاستخدام وقود الحفريات بدلا من الوقود النووى على عوامل اقتصادية أساسا، مثل مدى امتلاك هذه الدولة لاحتياطى الفحم. إلا أنه حين تصبح التهديدات الكونية - مثل تراكم غاز ثانى أكسيد الكربون (الذى يتزايد معدله بسرعة نتيجة لحرق الفحم) - محددة بطريقة أكثر وضوحا، فإننا قد نضطر إلى إعادة تقويم التكاليف والمكاسب للطاقة النووية. ويتطلب الأمر سنوات لتطوير المعارف للوصول إلى إختيار حكيم. ولابد من تراكم قاعدة المعرفة هذه حتى نستطيع التفكير مليا فى المخاطر الحقيقية الناجمة عن تراكم ثانى أكسيد الكربون وتقويمها بحكمة، وذلك فى ضوء الاختيارات البديلة المتوافرة أمامنا، بما فيها مشاكل الأمان البيئى ومشاكل التخلص من النفايات الخاصة بالطاقة النووية.

ماء أكثر نظافة وترسيبات للنفايات أكثر أمنا

Cleaner Water and Safer Deposits of Wastes

مياهنا الموجودة فوق سطح الأرض أو فى جوفها هى مورد ثمين، ويسلم أغلبنا جدلا بأنه حينما نريد شربة ماء أو حينما تذهب للاستحمام أو الصيد، فإن جداولنا وبحيراتنا ومياهنا الجوفية صالحة للاستخدام. وحتى الآن فإن تقدمنا فى الحفاظ على مصادر المياه من التلوث لم يكن عموما بنفس نجاح الجهود المبذولة فى تنظيف التلوث الهوائى. وعلى الرغم من ذلك، فقد حدث بعض التقدم الهام. فلقد بدأت بحيرة "إريى Erie" - التى اعتبرت فى الماضى ميتة بيولوجيا نظرا لانخفاض تركيز الأكسجين الناتج عن الفوسفات والمواد المغذية فيها - تعود إلى الحياة من جديد. ويشكل تحسين طرق معالجة المياه - مقرونا بالاهتمام الحاد لمعالجة النفايات الخطرة وطرق التخلص منها - مفتاح التقدم فى المستقبل. وحتى نتعرف على مصادر التلوث ونسيطر عليها فلابد من فهم دقائق وخبايا حركة الملوثات وتحولاتها.

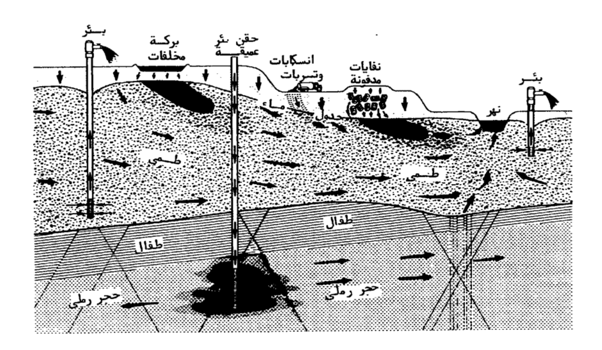
إن نصف سكان الولايات المتحدة الأمريكية تقريبا يعتمدون على الآبار للحصول على مياه الشرب. ولقد قدر فى دراسة حديثة قامت بها الأكاديمية القومية للعلوم [الأمريكية] عن تلوث المياه الجوفية، أن مايقرب من ١٪ من المياه الجوفية فى يابسة الولايات المتحدة الأمريكيه قد تكون ملوثة إلى حد ما. وتقضى دلائل هجرة الملوثات الجوفية إلى أن هناك ضرورة ملحة لحماية الطبقات الصخرية المائية - المغذية لهذه الآبار - بأحسن العلوم والتقنيات المتوفرة.

ولقد استخدم عدد من الطرق للتخلص من النفايات بدفنها فى باطن الأرض وكذلك استخدمت أماكن التخزين لسنوات عديدة ولم يحدث إلا الحد الأدنى من تلوث المياه الجوفية. واستندت هذه الطرق إلى افتراض أنه من المستبعد أن تهاجر النفايات، وأن تلك المركبات سوف تتأكسد بمرور الوقت أو تتحلل مائيا أو ستقوم الميكروبات بتكسيرها إلى منتجات غير ضارة، إلا أنه قد ظهرت الآن بعض الشواهد الدالة على حدوث تلوث خطير للمياه الجوفية. كما ثبت أن بعض المركبات أكثر استقرارا [بقاء] وحركة عما كان متوقعا، بينما يتحول بعضها - بفعل البكتيريا - إلى أشكال أكثر سمية وحركة.

والاقتراحات التى تبحث الآن لاسترجاع منابع المياه الجوفية شديدة التلوث مكلفة بدرجة مذهلة. فعلى سبيل المثال، تبلغ التكلفة التقديرية لجهود "احتواء" التلوث بمنطقة جبال "روكى أرسنال Rocky Arsenal" بالقرب من دنفر فى ولاية كولورادو [الأمريكية] نحو ١٠٠ (مائة) مليون دولار، وتصل التكلفة "للتخلص الكامل" من التلوث إلى ما يقرب من بليون دولار. وتتطلب مثل هذه التكاليف الباهظة لمشروعات التنظيف المستقبلية تفكيرا عميقا للموازنة بين التكلفة والفائدة حتى يستطيع المجتمع أن يتخذ القرار الصائب. وفى هذا الصدد فإن الخلاصة التى لامفر منها أن الحكمة تقتضى استثمار القدر الأصغر من الأموال العامة فى بحوث تحدد اختيارات التنظيف وتقلل فرص تكرار هذه الأحداث.

وإذا كان ولابد من استخدام جوف كوكبنا مكانا لدفن نفاياتنا وتخزينها، فلابد أن يكون لدينا فهما عميقا للنظم الفيزيائية / والكيميائية / والبيولوجية التى تمثلها. فلابد أن نستطيع أن نتكهن بحركة مركبات هذه النفايات ومصيرها بدرجة أكثر دقة مما هو ممكن الآن. ولابد أن تتولى الدراسات المختبرية والحقلية فحص هجرة المركبات والأيونات خلال الطبقات الجوفية، ولابد أن نبتكر تقنيات تحليلية حديثة لاستكشاف ومتابعة حركة التكتلات الملوثة تحت سطح الأرض (بقياس غازات التربة الجوفية على سبيل المثال).

كما يمكن أيضا تحسين نوعية المياه الجوفية بتطوير طرق محسنة لمعالجة مياه الصرف، متضمنة مياه الصرف الصناعى التى تحتوى خاصة على ملوثات ثابتة. وتعتمد طرق المعالجة التقليدية لمياه الصرف على الجمع بين العمليات الكيميائية والبيولوجية. وبينما يكون ذلك فعالا لبعض أنواع النفايات، إلا أنه تظهر الحاجة لبحوث حول الطرق المتقدمة للتخلص من النفايات؛ مثل التعرض للأوزون (عملية الأوزنة)، و"أكسدة الهواء الرطب" (الأكسدة المائية تحت حرارة وضغط عاليين)، وعمليات الحرق فى درجات الحرارة العالية، واستخدام المواد الممتزة والراتنجات.



النفايات – تذهب هنا ولكنها تعود من هناك

نحتاج أيضا إلى الطرق المبتكرة لاسترداد وتدوير [إعادة استعمال] المواد القيمة، مثل المعادن التى تساهم فى تلوث المياه لو لم تسترد. وهناك طرق تستحق الدراسة مثل الاستخلاص بالمذيب، والتبادل الأيونى، والتناضح العكسى، بالإضافة إلى طرق الفصل الكيميائى الأخرى. وتشكل المناجم مشاكل خاصة، حيث يمثل صرف المناجم الحمضى، وتحرك بقايا المناجم من المواد المشعة، موضوعات للدراسات المستمرة التى لا بد وأن تخفض الآثار البيئية غير المرغوبة.

لقد اعتمدت الزراعة بشكل متزايد على المبيدات للتحكم فى المرض والحشرات، ولزيادة إنتاج الغذاء. ويمثل التلوث التدريجى لمخزون المياه فى بعض المناطق أحد النتائج غير المرغوب فيها. ويعتبر تقدير مصير المبيدات الكيميائى، وكذلك تطوير البدائل المقبولة القادرة على التحلل، أهدافا بحثية هامة.

ومن الواضح أن الكيميائيين والجيولوجيين ومهندسى البيئة سوف يحتاجون لمواجهة هذه المشاكل فى معالجة المياه والنفايات من أجل تأمين مواردنا المائية.

إدارة النفايات المشعة

Radioactive Waste Management

يعتقد فى الوقت الحاضر، أن أفضل مكان لتخزين النفايات الاشعاعية هو باطن الأرض بدلا من المحيطات أو الفضاء على سبيل المثال، أو فى مواقع على سطح الأرض يسهل الوصول إليها. ويعنى هذا الاختيار

ضرورة فهم أسس الجيوكيمياء لمناطق التخزين الجوفية المطلوبة. ولابد أن نكون قادرين على التكهن الموثوق به نحو احتمال تحرك الأنوية المشعة خلال الأرض المحيطة بموقع التخزين. إلا أن التنميط [النمذجة] لهذه التحركات - للتعرف على مدى ملائمة موقع ما - يتطلب معرفة بمجالات أساسية عديدة. أولا، لابد وأن نفهم مدى تأثير الإشعاع والحرارة الناجمين عن المواد المشعة المخزنة فى الجيوكيمياء المحلية (كيمياء المياه الجوفية ومعادنها على سبيل المثال). ويلى ذلك أنه يتعين علينا أن نفهم طبيعة حمل المواد المشعة خلال التربة وأسلوب تحقيق ذلك. فهل هى تكون متراكبات (complexes) قابلة للذوبان فى الماء؟ وهل تمتز على سطح جسيمات المواد الغروية التى يتم بعد ذلك حملها فى المحاليل المعلقة؟ كما يجب أيضا أن نبحث عن السلوك الكيميائى الذى يسبب بقاء القدرة الاشعاعية إلى الأبد فى المكان الذى نضعها فيه أيا كان. وتعتبر التحولات الكيميائية للعناصر المشعة، بحيث تصبح مركبات قليلة الذوبان جدا فى الماء، هى أحد الأمثلة لذلك. بينما يعتبر الامتزاز على أسطح الجوامد الساكنة مثالا آخر.

ولعل أكثر الأمور صعوبة هو الحاجة إلى إجراء تكهنات موثوق بها لفترة مستقبلية بعيدة. ولعلنا نجد هنا توجيها من السجل الجيولوجى، متضمنا تلك الملاحظات المتصلة بالمفاعل الطبيعى الذى اكتشف فى أوكلو فى غرب أفريقيا (أنظر الفصل الرابع - جـ). وتعنى هذه الحاجة للقدرة على التكهن طويل المدى إلى أنه يجب علينا أن نبحث عن وسائل أخرى للتعامل مع النفايات المشعة بالإضافة إلى دفنها فى باطن الأرض، وأن تسمح هذه الوسائل بطرق أسهل للوصول إلى النفايات المدفونة ومراقبتها. ولعله يمكن - بهذه الطريقة - تحديد المخاطر بشكل أوضح، والسيطرة عليها. والأهم من ذلك أنه لابد أن تكون لدينا المعلومات الأساسية الكافية التى نحتاجها للتأكد من أننا لا نغفل أى بدائل، وأننا نفهم المزايا والمخاطر النسبية لكل منها.

Chemical & Engineering News

"Tending the Global Commons: Nations Struggle for Ways to Check Global Warming and Depletion of Stratospheric Ozone" by L. Ember (C.& E.N. staff), vol. 64, pp. 14-64, Nov. 24, 1986.

"Chemistry in the Thermosphere and Ionosphere" by R.G. Roble, vol. 64, pp. 23-38, June 16, 1986.

"Incineration of Hazardous Wastes at Sea" by P. Zurer (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 24-35, Dec. 9, 1985.

"Dioxin, A Special C.& E.N. Issue," vol. 61, pp. 7-63, June 6, 1983.

"Federal Food Analysis Program Lowers Detection Limits" by W. Worthy (C.& E.N. staff), vol. 61, pp. 23-24, Mar. 7, 1983.

"Chemistry in the Troposphere" by W.L. Chamedies and D.D. Davis, vol. 60, pp. 39-52, Oct. 4, 1982.

Science

"Treatment of Hazardous Wastes" by P.H. Abelson, vol. 233, p. 509, Aug. 1, 1986.

"Inorganic and Organic Sulfur Cycling in Salt-Marsh Pore Waters" by G.W. Luther III, T.M. Church, J.R. Scudlark, and M. Cosman, vol. 232, pp. 746-749, May 9, 1986.

Scientific American

"Dioxin" by F.H. Tschirley, vol. 254, pp. 29-35, February 1986.

ACS Information Pamphlets

"Acid Rain," 8 pages, December 1985.

"Chemical Risk: A Primer," 12 pages, December 1984.

"Hazardous Waste Management," 12 pages, December 1984.

"Ground Water," 13 pages, December 1983.

Pamphlets available from:
American Chemical Society
Department of Government Relations & Science Policy
1155 16th Street, NW
Washington, DC 20036

الفصـل الثالث

الحاجات الإنسانية من خلال الكيمياء

Human Needs Through Chemistry

فى هذا الفصـل، سوف نـرى مـدى أهميـة الكيميـاء فـى كفاحنـا المستمر للحفاظ على الحياة، لتحريرنا من عناء العمل الطويل المسـتمر، وفى النهاية من أجل راحتنا. وسوف نعرض لكافة الاحتياجات الإنسانية الملموسة : الطعام، والطاقة، والمواد، والصحة، والمنتجات التى ترتقـى بنوعية الحياة، والحيوية الاقتصادية. وسوف نبدأ بأكثر هذه الاحتياجـات أهمية، وهى الإمداد الغذائى المناسب لعالم يتزايد تعداده باستمرار.

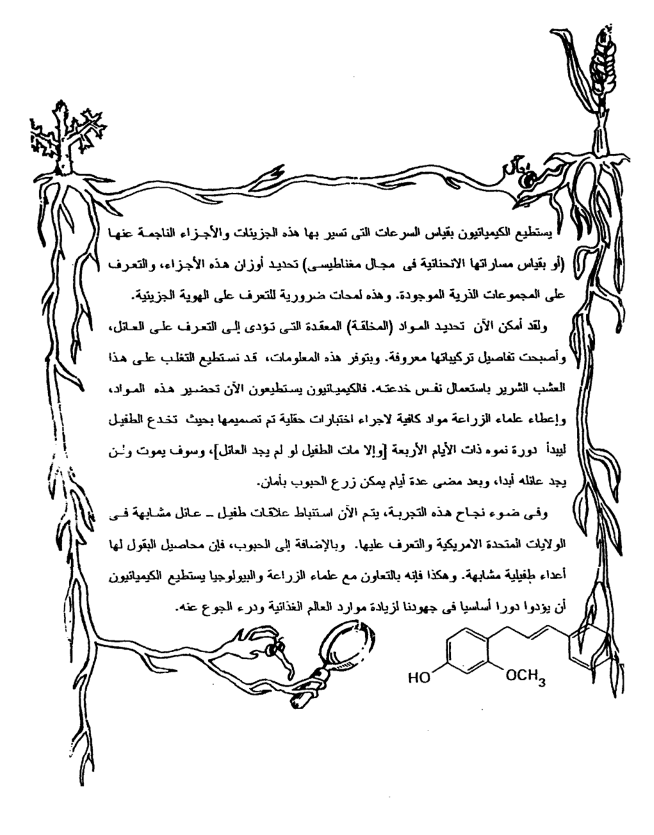
إقتلاع الأعشاب الشريرة

Whipping a Wicked Weed

يعتبر نبات "*ستريجا اسياتيكا Striga asiatica*" واحدا من أكثر المهلكات المدمرة للمحاصيل الزراعية المنتجة للحبوب فى العالم. ويحد هذا العشب الشرير من الإمداد الغذائى لما يزيد عن أربعمائة مليون شخص فى آسيا وأفريقيا. فهو طفيل يغذى نفسه بالتعلق على نبات مجاور له، منتج للحبوب، يمتص حيويته. والنتائج هى نبات معوق، ومحصول شحيح، وشعوب جائعة.

ولقد كشفت البحوث الأساسية التى قام بها الكيميائيون والبيولوجيون على نبات "*ستريجا اسياتيكا*" أحد صور التكيف المذهلة فى علاقة العائل - الطفيل فى عالم النبات. فجذور النبات الطفيلى تظل قابعة فى ترقب حتى تتحسس اقتراب النبات العائل باستخدام رادار كيميائى خفى، ويفتضح أمر وجود النبات العائل بواسطة مركبات كيميائية يفرزها، ويستطيع "*ستريجا اسياتيكا*" أن يميز هذه المركبات ويستخدمها ليشرع فى دورة نموه. ويبدأ الطفيل حينئذ فترة نموه المستقلة التى تستغرق أربعة أيام لابد وأن يقوم خلالها بتحديد موقع العائل القريب منه.

ولقد واجه الباحثون الذين يحاولون حل غموض نظام التعرف هذا، مشاكل يصعب قهرها، وكانوا يبحثون عن مركب مجهول، معقد، لا يتم إنتاجه إلا بكميات ضئيلة للغاية. إلا أنه عن طريق زيادة الحساسية لأغلب الأجهزة الحديثة استطاع الكيميائيون تحديد التركيبات الكيميائية لهذه المواد التى تؤدى إلى التعرف على العائل. وعلى الرغم من ذلك استطاع علماء الزراعة تجميع المادة الكيميائية الفعالة بكميات لاتزيد عن بعض حبات الغبار (بضعة ميكروجرامات). وأحد الطرق المستخدمة هى الرنين النووى المغناطيسى (Nuclear Magnetic Resonance NMR) - التى تعتمد على أن أنوية العديد من الذرات لها مجالات مغناطيسية تستجيب بدرجة يمكن قياسها لوجود أنوية أخرى قريبة منها، وبالتالى فإن قياسات الرنين النووى المغناطيسى الدقيقة تكشف الهندسة الجزيئية حتى للجزيئات المدبجة [بمعنى أنها تحمل مجموعات كيميائية إضافية فيتعقد شكلها.] وهناك طريقة حديثة مشابهة أخرى هى قياسات طيف الكتلة ذات التشتت الواسع. حيث تعطى الجزيئات - فى جو مخلخل الضغط - شحنة كهربية، ثم يتم تعجيلها [تسريعها باضطراد] بطاقة معلومة.



يستطيع الكيميائيون بقياس السرعات التى تسير بها هذه الجزيئات والأجـزاء الناجمـة عنها (أو بقياس مساراتها الانحنائية فى مجـال مغناطيسـى) تحديد أوزان هذه الأجزاء، والتعرف على المجموعات الذرية الموجودة. وهذه لمحات ضرورية للتعرف على الهوية الجزيئية.

ولقد أمكن الآن تحديد المـواد (المخلقـة) المعقدة التـى تـؤدى إلـى التعرف علـى العـائل، وأصبحت تفاصيل تركيباتها معروفة. وبتوفر هذه المعلومات، قد نستطيع التغلب علـى هـذا العشب الشرير باستعمال نفـس خدعتـه. فالكيميـائيون يسـتطيعون الآن تحضـير هـذه المـواد، وإعطاء علماء الزراعة مواد كافية لاجراء اختبارات حقلية تم تصميمها بحيث تخـدع الطفيل ليبدأ دورة نموه ذات الأيام الأربعة [وإلا مات الطفيل لو لم يجد العائل]، وسوف يموت ولـن يجد عائله أبدا، وبعد مضى عدة أيام يمكن زرع الحبوب بأمان.

وفـى ضـوء نجـاح هـذه التجربـة، يتم الآن استنباط علاقـات طفيـل ـ عـائل مشـابهة فـى الولايات المتحدة الامريكية والتعرف عليها. وبالإضافة إلى الحبوب، فإن محاصيل البقول لها أعداء طفيلية مشابهة. وهكذا فإنه بالتعاون مع علماء الزراعة والبيولوجيا يستطيع الكيميائيون أن يؤدوا دورا أساسيا فى جهودنا لزيادة موارد العالم الغذائية ودرء الجوع عنه.

٣-أ. مزيد من الغـــــذاء

More Food

كانت الزراعة ـ التى تم اكتشافها منذ اثنتي عشرة ألف سنة ـ هى أولى محاولات الإنسان لتحسين المعيشة بزيادة التموين الغذائى. وكان التعداد الآدمـى وقتها نحو خمسة عشر مليونا، إلا أن الزراعة ساعدت على زيادته إلى مائتين وخمسين مليونا منذ ألفى عام. وبحلول عام ١٦٥٠ تضاعف التعداد السكانى إلى خمسمائة مليون، ولكن استلزم الأمر مائتى عاما فقط ـ حتى عام ١٨٥٠ ـ ليتضاعف التعداد السكانى مرة أخرى ليصل إلى بليون نسمة، وبعد ثمانين عاما أخرى، فى عام ١٩٣٠، تجاوز حد البليونين. ولم ينخفض هذا المعدل، ففى عام ١٩٨٥ وصل عدد الآدميين المطلوب إطعامهم إلى خمسة بلايين، وإذا استمرت الزيادة بمعدل عام ١٩٨٥ ـ والبالغ ٢٪ كل عام ـ فإن تعداد العالم فى عام ٢٠٢٠ سيصل إلى حوالى عشرة بلايين نسمة.

جدول ٣-أ-١ معدل تكاثر السكان ١٩٦٠ ـ ١٩٨٠

المنطقـة	النسبة المئوية للزيادة السنوية ١٩٦٠-١٩٦٥	النسبة المئوية للزيادة السنوية ١٩٧٥-١٩٨٠	نسبة التغير المئويـة
العـالم	١ر٩٩	١ر٨١	-٠ر٩
الدول الصناعية	١ر١٩	٠ر٦٧	-٧ر٤٣
آسـيا	٢ر٠٦	١ر٣٧	-٥ر٣٣
أمريكا اللاتينية	٢ر٧٧	٢ر٦٦	-٠ر٤
أفريقيا	٢ر٤٩	٢ر٩١	+٩ر١٦

المصدر W.P. Mauldi. 1980. *Science* 209:148-157.

ويبدو أن معدل الزيادة الطبيعية فى السكان قد أصبح أبطأ على مستوى العالم (جدول ٣ ـ أ ـ ١)، حيث تضيف الدول الصناعية ثمانين مليون نسمة فقط حتى عام ٢٠٠٠، إلا أن الأمر مختلف فى أفريقيا حيث يتزايد معدل السكان بمعدل ينذر بالخطر.

وفى عام ١٩٨٣ بلغ عدد الذين ماتوا من الجوع نحو عشرين مليونا ـ ٥ر٪ من تعداد سكان العالم. وبالإضافة إلى ذلك فإن خمسمائة مليون آخرين تعرضوا لسوء تغذية شديد. وتشير التقديرات إلى أنه فى نهاية هذا القرن سيصل عدد الأشخاص الذين يعانون من سوء التغذية الحاد إلى ستمائة وخمسين مليونا.

ومن الواضح أن توفير الطعام والغذاء الكافى، وفى النهاية، الحد من معدل نمو السكان، سيكون أحد المشاكل الرئيسية المتزايدة التى تواجه الجنس البشرى. فمن هو صاحب المشكلة هنا؟ ـ البديهى أنها مشكلة أولئك الذين يعانون من الجوع، والذين يعانون من سوء التغذية، أى هؤلاء الذين لايستطيعون تغيير مجرى الأحداث على مستوى يتجاوز الحدود الشخصية والحلول المؤقتة. إلا أن جوع الجنس البشرى هو ـ حقا ـ مشكلة ومسئولية هؤلاء الذين يستطيعون التأثير فى مجرى الأحداث. وأية محاولة للوفاء بهذه المسئولية سوف تحتاج بالتأكيد إلى الاختيارات التى تطرحها العلوم. ومن بين هذه العلوم التى تستطيع خلق الاختيارات نجد الكيمياء فى المقدمة، وهى يمكنها أن تصنع ذلك، أولا بزيادة موارد الغذاء، وثانيا بتوفير طرق آمنة يستطيع الأفراد بواسطتها الحد من الزيادة السكانية (أنظر الفصل الثالث ـ هـ).

ولايمكن زيادة إنتاج الغذاء بنسب ملحوظة بمجرد استصلاح أراض جديدة، ففى أغلب البلدان نجد أن الأرض القابلة للزراعة تستخدم بالفعل، و تتطلب زيادة المساحات المستصلحة ـ فى البلاد النامية المكتظة بالسكان ـ استثمارات مالية هائلة، كما أنها تهدد البيئة المحلية والحياة البرية. ولزيادة التموين العالمى من الغذاء فإننا نحتاج إلى تحسينات فى إنتاج الغذاء وحفظه، وترشيد إستخدام مخصبات التربة والماء والوقود، واستخدام الطاقة الشمسية بطريقة أفضل من خلال عمليات التمثيل الضوئى. ويقوم العلم بتوفير هذه التحسينات، كما تلعب الكيمياء دورا محوريا بتوضيح ماهية الكيمياء الفعلية المشاركة فى دورات الحياة البيولوجية. ونحن نطور مفهومنا ـ على المستوى الجزيئى ـ للعوامل التى يمكن التحكم فيها لتساعد فى النضال من أجل مزيد من الغذاء. وتتضمن هذه العوامل الهرمونات والفرمونات، وهياكل الدفاع الذاتى، والمواد المغذية الفعالة فى حيواناتنا ومحاصيلنا الزراعية الغذائية، وكذلك تلك الخاصة بأعدائها الطبيعية.

ونستطيع تحقيق أفضل مواجهة مع هذه المشاكل باستخدام فهمنا الحالى للنظم الحية. فالتحكم فى المبيدات ـ مثلا ـ هو عنصر أساسى فى كفاءة إنتاج الغذاء. ولقد كان التركيز فى هذا المجال على استخدام الكيماويات التى تحاول التخلص من الحشرات أو أية حيوانات أو نباتات أخرى بقتلها (عوامل إبادة). وتخاطر هذه الطريقة بإحداث خلل فى إتزان الطبيعة، وإيلاج مواد غريبة فى البيئة. علما بأننا نود السيطرة على الحشرات

الضارة وليس إبادتها، ونستطيع حينئذ تجنب التأثيرات المدمرة المحتملة والتى قد تصاحب الاختلالات التنبؤية [التكيف مع البيئة] العويصة. ونحن نستطيع بفهمنا للكيمياء الحيوية للكائنات الدقيقة ذاتها أن نحد من تأثير الحشرات والنباتات الضارة فى إنتاجنا الغذائى بطرق يمكن استخدامها لفترات غير محدودة دون أن يكون لها تأثيرات ضارة فى الطبيعة. ولقد تحولت مثل هذه الأسئلة الجوهرية حول النظم الحيوية ـ بصورة متزايدة ـ إلى استفسارات حول التركيبات الجزيئية والتفاعلات الكيميائية.

وتظهر الأمثلة التالية بوضوح الدور الرئيسى الذى تلعبه الكيمياء فى محاولاتنا الحالية لزيادة التموين من الغذاء العالمى.

هرمونات النبات ومنظمات النمو

Plant Hormones and Growth Regulators

منظمات النمو هى مركبات كيميائية تعمل بتركيزات ضئيلة لتنظم حجم النباتات والحيوانات، ومظهرها وشكلها، وهى تحوى مركبات طبيعية يتم إنتاجها داخل الكائن الحى، وكذلك بعض المنتجات الطبيعية التى تأتى من البيئة. إلا أنه قد وجد أن هناك مركبات عديدة متشابهة (متناظرات) تم تحضيرها فى المختبر تستطيع أن تعمل كمنظمات للنمو. وعادة مايتم تفصيلها على غرار المركبات التى توجد فى الطبيعة، ويعمل بعضها مثلها بنفس الكفاءة ، إلا أنها لاتسبب آثارا جانبية غير مرغوب فيها. والكيماويات التى توجد أصلا فى النباتات أو الحيوانات، وتقوم بتأثير تنظيمى، تسمى الهرمونات (مثل هرمونات النمو وهرمونات الجنس). ويمكن القول بأن الهرمون هو رسالة كيميائية تبعث بين الخلايا. ومايطلق عليه هرمونات النبات تشمل مواد للنمو (مثل الأوكسينات auxins، والجبريلينات gibbrellins، والسيتوكينينات cytokinins)، كما تشمل مثبطات للنمو (مثل حمض الأبسيسيك abscisic acid والإثيلين ethelyne) والتى يبدو أنه لاتوجد بينها صلة تركيبية.

ومن المؤكد ان منظمات النمو هذى لها أهمية اجتماعية (واقتصادية) هائلة لمستقبل العالم، لأنها تؤثر فى كافة أطوار النبات. وللأسف، فبالرغم من معرفتنا بتركيب العديد من منظمات النمو، إلا أن رؤيتنا للأسس الجزيئية لنشاطاتها محدودة. وحيث أن الأمر يتعلق بتداخلات وتفاعلات كيميائية، فلابد وأن تلعب الكيمياء دورا محوريا لا يمكن الاستغناء عنه فى تطوير هذه الرؤية.

وفيما يلى بعض أمثلة نموذجية لمنظمات النمو، ولاحظ التنوع فى التركيب الكيميائى الذى ابتكرته الطبيعة لأداء هذه الوظيفة. ولقد خطا العلماء ـ من خلال التعرف التام على صيغ وتكوين هذه التراكيب ـ خطوة أساسية نحو فهم عمليات النمو التى يتم تنظيمها والتحكم فيها.

حمض إندول الخليك : أكسين(١) Indol Acetic Acid (IAA), an Auxin

كان هذا المركب هو أول هرمونات النبات التى تم التعرف عليها، فهو يساعد على نمو النبات، وتجذير عقل النبات، وتكوين الثمار بدون تسميد. ولقد أدى تحضير العديد من متناظرات هذا المركب (IAA) إلى تكوين أول مبيد تجارى : حمض ٢-٤ ثنائى كلورو فينوكسى الاسيتيك أو 2,4D

حمض إندول الخليك IAA (١) : يساعد على نمو النبات

حمض الجبريليك (٢) Gibberellic Acid GA

تم التعرف فى النبات والكائنات العضوية الأدنى على مايزيد عن خمسة وستين مركبا تتصل بحمض الجبريليك منذ اكتشافه المشهود فى فطر *جابريلا فيوجيكوروى* *Gibberella fujikuroi*. ولحمض الجبريليك (GA) - الذى ينتج من هذا الفطر لأغراض تجاريه فى مزارع بكتيريه على نطاق واسع استخدامات عديدة ومكثفة فى الزراعة. وتتراوح استخداماته من المساعدة على تكوين براعم الزهور، إلى نمو الأعشاب التى لاتحتوى على بذور، وتصنيع الشعير المنبت المستخدم فى صناعة البيرة.

حمض جبريليك (٢) يبدأ التزهير

السيتوكينينات (٣) Cytokinins

كان أول سيتوكينين تم فصله هو مركب يساعد على انقسام الخلية. ومنذ ذلك الحين تم فصل الكثير من المتناظرات، بما فيها *ترانس* - زياتين من حمض الخلية النووى الريبوزى منقوص الاكسجين "دنا DNA"، ومن حمض الخلية النووى الريبوزى "رنا RNA"، ومن مصادر أخرى، كما تم تحضير عدد آخر من المركبات المشابهة. وتشجع هذه المركبات على انقسام الخلية، وتساعد على عملية الإزهار، وتثبيت البذور، كما أنها تثبط الهرم.

ترانس - زياتين (٣) يساعد على إنبات البذور

الإثيلين (٤) Ethylene

يسلك هذا الغاز البسيط مسلك الهرمون حيث أنه يساعد على إنضاج الثمار، وسقوط الأوراق، والإنبات، مثلما يساعد أيضا على نمو الجذور والنباتات. وتستخدم حاليا المادة التى تولد الإثيلين عند قيمة حمضية pH تزيد عن ٤(أربعة) بشكل واسع النطاق كأحد منضجات الثمار، ومن المتصور أن الإثيلين ينظم عمل هرمونات النمو: الأكسين، وحمض الجبريليك (GA)، والسيتوكينين.

الإثيلين (٤) ينضج الثمار

ستريجول (٥) Strigol

تقبع بذور الأعشاب المسحورة (ستريجا *striga*) فى التربة لسنوات، وتنبت [تنشط] فقط حين تفرز مادة كيميائية معينة من جذور نبات آخر، وحينئذ تلصق هذه الأعشاب نفسها بجذور هذا النبات وتعيش عالة عليه (كطفيل). ولقد تم الآن فصل المادة الفعالة - ستريجول - من منطقة الجذور لنبات القطن، وتم التعرف على تركيبها، ويتم الآن تخليقها. ولقد أثبت الستريجول ومتناظراته المخلقة فعالية فى التخلص من هذه الأعشاب الطفيلية، حيث يتسبب فى نموها السريع وازدهارها وموتها قبل زرع المحصول.

ستريجول (٥) - يبدأ نمو الاعشاب

عامل G-2 أو تريجونيلين (٦) G-2 Factor or trigonelline

تم اكتشاف إرتباط هذا المركب بأحد المراحل الأربع لدورة إعادة إنتاج خلايا النبات. وتتميز هذه المرحلة التى تعرف بإسم G2 "أو الفجوة Z" بوقفة قصيرة فى نشاط النمو. ولفصل هذا المركب، أنتجت "الأوراق الأولى" للنبات أو الفلقات لخمس عشرة ألف شجيرة بازلا الحديقة ربع ملليجراما فقط من عامل G2. وقد يكون لهذا المركب أهمية خاصة حيث توجد صلة بين مرحلة G2 وتكوين نتوءات الجذور (التى تسمى عقد النيتروجين) والتى لديها القدرة لتحوير عنصر النيتروجين الموجود بالتربة إلى النيترات التى تخصب التربة.

عامل تريجولين G2 (٦) يؤثر فى تثبيت النيتروجين

الجليسينوكلبين أ (٧) Glycinoeclepin A

الديدان الخيطية [النيماتودات] هى ديدان صغيرة الحجم تسبب خسائر فادحة لمحاصيل مثل فول الصويا والبطاطس. ويستطيع بيض الدودة الخيطية [النيماتود]، أن يبقى ساكنا دون تغيير فى التربة لعدة سنوات حتى تقوم جذور نبات عائل موجود بالقرب منه بإفراز مادة تقوم بإسراع تفريخه. ولقد تم حديثا عزل أول منشطات لعملية التفريخ هذه وتم معرفتها، حيث تم خلال فترة استغرقت سبعة عشر عاما زرع مساحة كلية تعادل مساحة خمسمائة ملعب كرة قدم بفول الصويا لتعطى ملليجراما ونصف المليجرام من المادة الفعالة جليسينوكلبين أ، والتى تبين أن لها التركيب غير المعتاد (٧). وقد يتم زراعيا تطبيق المتناظرات المخلقة ذات يوم لتجبر بيض الدودة الخيطية على التفريخ قبل زراعة المحصول.

جليسينوكلبين أ (٧) يساعد على تفريخ بيض الديدان

وتعرف الآن المئات من المنتجات الطبيعية للنبات التى تقوم بتنفيذ عملية تنظيم النمو بشكل أو بآخر، وتتميز هذه المركبات بتنوع هائل فى تراكيبها. والتعرف على هذه التراكيب هو الخطوة الأولى نحو استخدامها المنهجى لزيادة تموين الطعام فى العالم. ونحن الآن ما زلنا على أعتاب هذه العملية الهامة.

هرمونات الحشرات ومنظمات النمو

Insect Hormones and Growth Regulators

تتسبب الحشرات التى تهاجم النباتات الحاملة للغذاء فى خفض إنتاجية المحاصيل، وهى بالتالى تحد من موارد الغذاء. وتعطينا القدرة على فهم هذه الأعداء الطبيعية والسيطرة عليها بعدا آخر يمكن بواسطته زيادة تموين الغذاء العالمى. ولا تتعارض الرغبة فى تقليل سوء التغذية والمجاعة فى جميع أرجاء العالم مع عنصر الاهتمام الشديد بالبيئة فى مجتمعنا. فإنه يمكن السيطرة على الحشرات والنباتات الضارة دون القضاء عليها. وعلاوة على ذلك، فإننا نستطيع من خلال حساسية طرق القياس التى تتحسن باستمرار، التأكد من أنه يمكن متابعة التحكم فى الحشرات والنباتات الضارة فى نهاية الأمر لتعطينا تحذيرا مبكرا للآثار الجانبية غير المتوقعة. ومن المؤكد أن المعرفة بالكيمياء الأساسية المتعلقة بنمو الحشرات وتزايد تعدادها يجب أن تمتد لتطرح بدائل قد نحتاجها لننقذ أرواحا بشرية.

هرمونات الانسلاخ (٨) Molting Hormones (MH)

هرمون انسلاخ الحشرة ٢٠-هيدروكسى اكديسون (٨) يسبب انسلاخ الحشرات من جلدها

هناك نوعان من الهرمونات يتصلان مباشرة بتطور الحشرات (والتى تعرف بعمليات التحول الطورى): وهما هرمونات الانسلاخ وهرمونات البلوغ. وتسبب هرمونات الانسلاخ تغيير جلد الحشرات، وأحد الأمثلة هو مركب "٢٠ - هيدروكسى إكديسون (٨) 20-hydroxyecdysone". ولقد استخلصت - بشق الأنفس - تسعة ملليجرامات من هذه المادة المعقدة (استرويد) من طن من يرقات دود القز (مرحلة الشرنقة فى تطور الحشرة)، ولقد ظهر أيضا أنها الهرمون الفعال فى انسلاخ القشريات crustaceans [رتبة من الحيوانات البحرية تشمل السرطان وجراد البحر، ذات صدفة سميكة] وذلك باستخدام ملليجرامين تم فصلهما من طن من بقايا جراد البحر [الإربيان]. ولقد اكتشف أن هرمونات الانسلاخ شائعة فى النباتات، ومن المحتمل إنها تنتج كوسيلة دفاع ضد الحشرات. ولقد تم التعرف على نحو خمسين مركبا من هذه الاستروويدات لها نشاط هرمونى للانسلاخ.

هرومون البلوغ (٩) Junevile Hormone (JH)

تجنح هذه الهرمونات إلى الحفاظ على الحشرات فى مرحلة البلوغ، وتم التعـرف علـى أول هرمـون بلـوغ (٩) باستخدام ٣ر ملليجراما من عينة تم استخراجها من فراشة الليبدوبـترا Lepidoptera. وهنـاك العديـد مـن متناظرات هرمون البلوغ المعروفة الآن، وأكثرها شهرة هو JH III، ويوجد به ثـلاث مجموعـات مـن الميثيـل تقع على ذرات الكربون ٣، ٧، ١١. ولقد حفزت أهمية هذه المتناظرت تحضير الآلاف من المركبـات الوثيقـة الصلة ـ أحدها ميثوبرين (١٠) methoprene. وهـذا المركـب القـابل للتحلـل الحيوى يقلد (يحـاكى) الهرمـون الطبيعى، ولذلك فإن الحشرات لن تقاومه بسهولة، وهو يستخدم على نطاق واسـع ليقتـل مرحلـة اليرقـات للبق والذباب والبعوض. ونظرا لأنه أنتج يرقات وشرانق ذات حجم متضخم ـ عن طريق إطالة فترة البلوغ فى دود القز ـ فهو يستخدم الآن على نطاق واسع فى الصين لزيادة إنتاج الحرير.

هرمون البلوغ JH - I (٩)

يطيل مرحلة البلوغ

ميثوبرين (١٠)، مبيد حشرى

قابل للتحلل الحيوى

الهرمونات المضادة للبلوغ

Anti-juvenile Hormones

وهى مواد طبيعية ـ أو من صنع الانسان ـ تتدخل بشكل ما فى التطور الطبيعى لمرحلة البلوغ. ولقد أدى الفحص التصنيفى للنباتات بانتظام إلى التعرف على عدد من المركبات لها أنشطة مضادة للبلوغ، وهـى تسـمى البريكوسينات (١١) precocenes. وتتطور بعض الحشرات قبل اكتمال نموها عند معالجتهـا بالبريكوسـينات إلى حشرات بالغة ولكنها عقيمة وضئيلة الحجم.

البريكوسينات (١١) – تؤدى إلى النضج المبكر

مركبات الدفاع الطبيعى : مضادات التغذية

Natural defence compounds: Antifeedants

تقوم النباتات بإنتاج وتخزين عدد من المواد الكيميائية تستخدم فى الدفاع ضد الحشرات والبكتيريا والفطريات والفيروسات. وأحد أصناف مواد الدفاع هذى مصنوع من مركبات كيميائية تتداخل مع التغذية. ولقد تم التعرف على عديد من مضادات التغذية وأظهرت تباينا كبيرا فى التركيب. ومن بينها آزاديراكتين (١٢) Azadirachtin ، الذى يحتمل أن يكون أكثر مركبات مضادات التغذية فاعلية التى تم فصلها حتى اليوم. وهو يوجد فى بذور شجرة النيم؛ *ازاديراكتا إنديكا Azadirachta indica* وهى معروفة باستخداماتها فى الطب الشعبى. وتكفى كمية مقدارها نانوجرامان فقط لكل سنتيمتر مربع (٢ × ١٠-٩ جم / سم٢) لتوقف جراد الصحراء عن الأكل. وبالرغم من أن المركب (١٢) معقد لدرجة لايمكن معها تحضيره [صناعيا] للتوزيع التجارى، إلا أنه قد يمكن فصله بكميات مفيدة من الأشجار المزروعة. ومن المعروف أن المركب (١٢) ليس ساما لأن الأغصان الصغيرة من أشجار النيم تستخدم عادة فى تنظيف الأسنان [السواك]، وتستخدم أوراقها كمضادات للملاريا، كما أن ثمارها طعام محبب للطيور.

آزاديراكتين (١٢) – يسبب توقف جراد الصحراء عن الأكل

إن واربرجانال (١٣) warburganal يبدو مركبا فعالا بصفة خاصة ضد دودة الجيش الأفريقى. فإذا تركت حشرة لمدة ٣٠ دقيقة على أوراق الذرة التى تم رشها بالواربرجانال فإنها تفقد قدرتها بشكل دائم على تناول الغذاء. والنبات الذى استخلص منه الواربرجانال يشيع استخدامه أيضا كأحد البهارات فى شرق إفريقيا، وبالتالى فإنه لايمكن أن يكون شديد السمية للإنسان. وجميع مضادات التغذية تم استخلاصها عمليا من نباتات تقاوم هجوم الحشرات. وبالرغم من أنه لم يتم تصنيع أى مضاد للتغذية تجاريا حتى اليوم، إلا أنها تقدم سبلا جديدة مثيرة للسيطرة على الحشرات الضارة.

واربرجانال (١٣) – يسبب توقف الديدان عن الأكل

فرمونات الحشرات Insect Phermones

الفرمونات هى مركبات كيميائية تفرزها بعض الكائنات لكى تثير سلوكا محددا لدى أفرادا آخرين من نفس النوع. وتعمل الفرمونات كإشارات إتصال فى عمليات التزاوج، والإنذار بالخطر، وتوضيح الحدود المكانية، وشن الغارات، والتعرف على وليف العش، ووضع العلامات المميزة. ولقد اجتذبت الفرمونات اهتماما عظيما كوسيلة لمتابعة الحشرات الضارة، وربما السيطرة عليها.

إن أول فرمون للحشرات تم التعرف عليه كان من أنثى دودة القز، وتبين أنه كحول غير متشعب مكون من ست عشرة ذرة كربون ويحتوى على رابطتين مزدوجتين (١٤). ومنذ ذلك الحين، تم التعرف على مئات الفرمونات، بما فيها تلك الموجودة فى أغلب الحشرات الزراعية وحشرات الغابات.

OH

فرمون دودة القز (١٤) أول جانب للحشرة تم التعرف عليه

إن عملية عزل الفرمونات والتعرف التام عليها تستلزم دائما التعامل مع كميات متناهية الصغر. ولقد تطلب التعرف على الفرمونات الأربعة لخنفساء القطن (المركبات ١٥ أ ـ د) أكثر من أربعة ملايين خنفساء و مائتين وخمسة عشر رطلا من النفايات (البراز). واستغرق الأمر مايزيد على ثلاثين عاما كى يتضح التركيب الذى ينشط التزاوج فى الصرصور الأمريكى (١٦). وتطلب ذلك تجهيز خمسة وسبعين ألفا من أناث الصراصير التى أنتجت فى النهاية ٢ر ملليجراما من أحد المركبات، و٠٢ر ملليجراما اثنين من المائة من الملليجرام من مركب آخر.

A B C D

H CHO OHC H H CH_2OH OH

C C C H

فرمونات أربعة لخنفساء القطن (١٥) القليل منها يكفى

O O O

فرمون الصرصور الأمريكى (١٦) ينشط التزاوج

وكان لابد من استحداث طرق خاصة لتجميع وتحليل هذه المركبات لتتلاءم مع الكميات القليلة التى يتم فحصها. ولقد أصبح ممكنا الآن استخلاص غدة واحدة من أنثى فراشة، وإزالة أمعاء خنفساء، وتجميع فرمونات حملها الهواء على صوف زجاجى، وكذلك تحليل الفرمون الناتج من حشرة واحدة. وتعتبر طريقة قياس الإشارة الكهربية للاستشعار electroantennogram أحد التطورات البالغة الأهمية فى هذا المجال، حيث استخدم الباحثون وحدة حسية منفردة من أحد شعيرات قرون الاستشعار (التى تستخدم للشم من قبل الحشرة) للتعرف على وجود هذه المركبات.

وبالإضافة إلى الفرمونات الطبيعية، يستمر الكيميائيون فى تخليق الفرمونات الصناعية. ولقد استخدمت المصايد المزودة بالفرمونات على نطاق عالمى لمراقبة وفحص تجمعات الحشرات. وهى تساعد فى تحديد التوقيت الدقيق لاستعمال مبيدات الحشرات فتقلل بذلك كمية الرش، كما تساعد فى عمليات اصطياد الحشرات. وعلى سبيل المثال، فلقد تم حديثا نشر ما يزيد عن مليون مصيدة فى غابات النرويج والسويد لفترة أربع سنوات مما أفضى إلى اصطياد أربعة بلايين خنفسة من خنفساء الشجر الراتينجى كل سنة. وأحد الاستخدامات التجارية الأخرى هو توزيع الفرمون فى مساحة ما بهدف إرباك الحشرات. ففى عام ١٩٨٢ استخدمت الفرمونات على مساحة مائة وثلاثين ألف هكتار من القطن للسيطرة على ديدان القطن الحمراء، وعلى مساحة ألفى هكتار من الخرشوف للسيطرة على غثة الزغب، وعلى مساحة ستين ألف هكتار من الطماطم لمحاربة الدودة الدبوسية [تصيب المعى المستقيم وخاصة عند الأطفال.]

ومازال هناك أسئلة عديدة حول أساسيات الكيمياء والبيولوجيا للفرمونات تنتظر الإجابة، ومن الواضح أن البحوث الجارية على الفرمونات سوف تقدم - على المدى الطويل - مكاسب مفيدة للزراعة والصحة.

المبيدات Pesticides

إن المبيدات - مبيدات الحشرات، ومبيدات الأعشاب، ومبيدات الفطريات — ضرورية لمحاولاتنا من أجل تحسين إنتاج الغذاء والألياف، وكذلك للتحكم فى الأمراض المنقولة عن طريق الحشرات إلى الإنسان والماشية. وعلى الرغم من أن هناك تغييرات هامة قد ظهرت حديثا فى استخدام المبيدات، إلا أن الاهتمام بالبيئة يزيد من صعوبة إنتاج مبيدات أجود للاستخدام العملى فى الولايات المتحدة الأمريكية. فالوقت اللازم لتطوير مركب جديد يصل حاليا إلى ما يقرب من عشر سنوات، وتبلغ تكلفته نحو ٣٠ (ثلاثين) مليون دولار. ولابد من تخليق مايزيد عن عشرة آلاف مركب جديد - فى المتوسط - واختبارها قبل التوصل إلى مبيد واحد يمكن إعتباره آمنا بدرجة مقبولة، ويمكن بالتالى تسويقه.

المبيدات الحشرية Insecticides

لقد صيغت أغلب المبيدات الفعالة التى اكتشفت حديثا على غرار المنتجات الطبيعية، وهى تعمل على التأثير فى الجهاز العصبى للحشرات، وتتضمن هذه المبيدات الحشرية دلتامثرين (١٧) deltamethrin وكارتاب (١٨) cartap وهى تقوم على مركبات توجد فى الأقحوان [زهرة الذهب] chrysanthemum والديدان البحرية. وهناك مركب آخر فى مرحلة الإعداد والتعميم هو بيبرسيد (١٩) pipercide الذى يحتوى على وحدة حلقية نادرة ثنائية الاثير. ولقد أدى التخليق الكيميائى، وبرامج الاختبارات، إلى التوصل إلى تركيبات مبتكرة تعمل كسموم للعصب، ومثبطات لتحضير الكيتين chitin [مادة قرنية تشكل جزءا من الاهاب الخارجى فى الحشرات والقشريات]، ومعوقات للنمو (٢٠). ولقد ساعدت هذه السلسلة الجديدة والمتنوعة من أصناف المبيدات الحشرية الإنسان بشكل هائل فى معركتة السيطرة على الكائنات الضارة.

دلتامثرين (١٧) مبيد حشرى من زهرة الذهب

بيبرسيد (١٩) – مبيد حشرى تخليقى

كارتاب (١٨) مبيد حشرى من الديدان البحرية

معوق للنمو (٢٠)

مبيدات الأعشاب Herbicides

تعمل هذه المواد على التحكم فى الآفات العشبية. ولقد أمدتنا التراكيب المبتكرة المشتقة من خلال التخليق الكيميائى بتنوع من المبيدات العشبية الجديدة فى السنوات الأخيرة. وتفعل مركبات البيوتيلات (٢١) butylates فعلها فى الأعشاب قبل بزوغها من التربة، بينما يمنع الاترازين (٢٢) atrazine عملية التمثيل الضوئى التى يقوم بها العشب. بينما توجد هناك مبيدات أخرى تتدخل فى عملية إنبات البذور أو تعوق تكوين الكلوروفيل. وتعتبر مقاومة الأعشاب للمبيدات العشبية مشكلة متزايدة الأهمية. وتقترح البحوث الجينية

[الوراثية] الموجهة حاليا نحو تحسين مقاومة المحصول أنه يحب نقل الجينات التى أنتجها العشب إلى المحصول حتى يصبح مقاوما للمبيدات العشبية.

البيوتيلات (٢١) معامل للتحكم العشبى

الاترازين (٢٢) يمنع عملية التمثيل الضوئى

مبيدات الفطريات Fungicides

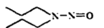
لقد حدثت تطورات رئيسية فى مبيدات الفطر والمضادات الحيوية للتحكم فى أمراض النبات التى تسببها الكائنات الفطرية والبكتيريه الدقيقة. وتعمل بعض مبيدات الفطر مثل تراى أديمفون (٢٣) triadimefon عن طريق إبطاء تخليق حمض الخلية النووى "رنا RNA". بينما تمنع مركبات أخرى ـ مثل البينوميل (٢٤) benomyl ـ انقسام الخلية أو تكوين جدرانها. وهناك حاجة إلى مبيدات فطرية جديدة لا تختار أهدافها بعناية فائقة وحسب، ولكنها تستطيع إعاقة أكثر من وظيفة بيولوجية للفطر بدرجة تكفى لتقليل احتمال تطور مقاومته.

تراى أديميفون (٢٣) يبطء نمو الفطر

بينوميل (٢٤) يمنع انقسام الخلية

تقنيات خاصة Special techniques

هناك إحتياج إلى تقنيات، وتجهيزات، وإمكانيات متخصصة لحل المشاكل المتعددة الجوانب التى تتم مواجهتها فى كيمياء المبيدات. ويتم الحد من كميات المبيدات التى يمكن استخدامها فى المحاصيل حتى لاتتعرض لبقايا من الكيماويات الخطيرة. كما يتم أيضا تقييم تأثير النواتج الكيميائية الجانبية لاستخدام المبيدات على البيئة ومستويات الأمان. ولقد تمت دراسة بعض الشوائب الضارة تحت سيطرة محكمة؛ مثل رباعى كلورو ثنائى بنزو داى أكسين tetrachlorodibenzodioxin ("الداى أكسين" وهو أحد الشوائب التى توجد فى المبيد 2,4,5-T)، والنيتروز أمينات (٢٥) nitrosamines التى تظهر فى بعض المبيدات العشبية الأخرى المفيدة. ونظرا لأن بحوث المبيدات تتضمن تخصصات علمية متعددة، فإنها تتطلب تعاونا متزايدا على المستوى المحلى، والقومى، والدولى، بين علماء الصناعة والحكومة والجامعات.



دای بروبیل نیتروز أمین (٢٥) أحد الشوائب العشبية

تستطيع البحوث فى مجال كيمياء المبيدات أن توفر للمزارعين ومسئولى الصحة العامة طرقا آمنـة وفعالـة للسيطرة على الأوبئة. ويؤدى البحث إلى استبدال المركبات التى قد تكون شديدة السمية، أو التى لها آثار غير مرغوبة على المدى البعيد، بمبيدات أجود وآمنة بيئيا. إن مشاكل التحكم فى المبيدات معقدة، ويمثل حلها أهمية قصوى لخير المجتمع، ومـن ثـم فـإن الارتباطـات طويلـة المـدى ببحـوث المبيدات ضروريـة، وسـوف تكـون مجزية.

تثبيت النيتروجين والتخليق الضوئى (التمثيل الضوئى)

Fixation of Nitrogen and Photosynthesis

يعتمد إمدادنا الغذائى فى النهاية على نمو النباتات، ومن ثم فإن جانبا أساسيا فـى زيـادة التموين والإمـداد العالمى الغذائى يعتمد على تعميق معرفتنا بكيمياء النبـات. وهنـاك جبهتـان تستحقان التنويـه نظـرا لأن الأمـل معقود عليهما، وهما تثبيت النيتروجين والتخليق الضوئى.

تثبيت النيتروجين Nitrogen Fixation

النيتروجين هو عنصر أساسى فى كيمياء كل المنظومات الحية، وهو أحد العنـاصر التـى تستطيع أن تحد الإمداد الغذائى. وحيث أن النيتروجين يتم امتصاصه من التربة عندما ينمو النبات، فإن استعواض النيتروجين فى التربة موضع اهتمام أساسى فى الزراعة، وهذا هو سبب تدوير المحـاصيل [أى زراعـة محـاصيل مختلفـة بالتتابع فى التربة] وهو تقليد متبع منذ القدم، ويتمثل ذلك فى اهتمام المزارعين الشديد باختيـار نوعيـة الأسـمدة المستخدمة وتحديد كمياتهـا. ومـن الغريـب أن النيتروجين عنصـر متوفـر بكثـرة ـ فـالهواء مكـون مـن ٨٠٪ نيتروجين ـ إلا أنه موجود فى الحالة العنصريـة التـى يصعـب تحويلهـا إلـى مركبـات مفيدة. وتسـتطيع بعـض النباتات أن تحول عنصر النيتروجين إلى مركبـات يتـم اسـتخدامها، ونـود أن نعـرف كيـف تقـوم تلـك النباتـات بذلك.

تستطيع بعض أنواع البكتيريا والطحـالب أن تختـزل النيـتروجين الموجـود فـى الهـواء إلـى أمونيـا (تثبيـت النيتروجين)، ثم تقوم النباتات بتحويل الأمونيا عندئذ إلــى أحمـاض أمينيـة، وبروتينـات، ومركبـات نيتروجينيـة

أخرى. وهناك مجموعة متباينة نوعا من الكائنــات الدقيقـة لديهـا القدرة علـى اختـزال النيتروجين. كمـا توجـد مجموعة من النباتات يطلق عليها البقوليات ـ وهـى تشـمل فـول الصويـا والبرسـيم ـ لهـا القـدرة علـى تثبيت النيتروجين بمعاونة البكتيريا التى تعيش على جذورها. وهنـاك نحـو مائـة وسبعين صنفـا مـن النباتـات غير البقولية تقوم أيضا بتثبيت النيتروجين بهذه الطريقة. وتتمثل مثبتات النيتروجين الإضافية الموجودة فى الطبيعـة فى بعض البكتيريا التى تعيش حرة، والطحالب الزرقاء المخضرة.

ويتطلب تثبيت النيتروجين وجود إنزيم يطلق عليه نيتروجيناز nitrogenase [الإنزيم المثبت للنيـتروجين]، وهو يتكون من بروتينين؛ أحدهمـا بروتيـن ثنـائى نيتروجينـاز dinitrogenase ولـه وزن جزيئـى نحـو مـائتين وعشرين ألفا، ويحتوى على ذرتين من الموليبدنوم ونحـو اثنتين وثلاثيـن ذرة مـن كل مـن الحديد والكبريت النشط. والبروتين الآخر (ثنائى نيتروجيناز ريداكتـاز dinitrogenase reductase) [الإنزيـم المختـزل لإنزيـم النيتروجيناز] مكون من وحدتين فرعيتين متمـاثلتين، وزن كـل منهمـا الجزيئـى ٢٩ر٠٠٠ (تسـعة وعشـرين ألفا)، كما يحتوى كل جزيىء منهما على أربع ذرات من الحديد وأربع ذرات من الكبريت.

ولقد تم التعرف جزئيا على التتابع الخاص بأحداث اختزال عنصر النيتروجين إلى أمونيا المتعلقة بمـتراكب هذا الإنزيم وذلك من خلال تقنيات التحليل الطيفى وطرق االتنقية. وهنـاك العديد مـن الجوانـب الهامـة لـم يتـم فهمها بعد. وقد تعطينا البحوث على المركبات الأخرى التى يمكن اختزالها أيضا بواسطة هذه الإنزيمات (مثـل الاستيلين، والسيانيد، وأيون الهيدروجين، والبروبان الحلقى) بعض المعلومـات الموثقـة الضروريـة لفهـم هـذه الجوانب الغامضة. ومن ناحية أخرى فإن هناك عدد من المركبات الفلزية العضوية المبتكرة تبشر بدور فعـال كعوامل حفز لتثبيت النيتروجين.

وعلى صعيد آخر نشط، تم تطبيق الدراسات الجينية [الوراثية] فى عمليات تثبيت النيتروجين فـى النباتـات. فقد تسمح تقنيات حمض الخلية النووى "دنا DNA" المدمج بالتحكم فى تقدم العمر فى النبات لإطالة فترة تثبيتـه للنيتروجين، أو بتطوير سلالات من البكتيريا لها كفاءة أعلى لتثبيت النيتروجين. ومـازال الهدف الأكـثر جـرأة هو نقل قدرة تثبيت النيتروجين جينيا [وراثيا] إلى النباتات حاملة الغذاء حتى تصبح قادرة على التسميد الذاتى.

التخليق الضوئى Photosynthesis

سوف نناقش التخليق الضوئى وعلاقته بإمداد الطاقة فى العالم فيما بعد (الفصل الثالث ـ جـ). وحيث أن جميع إمداداتنا الغذائية تعتمد فى النهاية على نمو النباتات، فإننـا نـرى أن التخليق الضوئـى هـو أيضـا المفتـاح لتموين العالم بالغذاء. والتخليق الضوئى هو العملية التى تحدث فـى الطبيعـة، وتقـوم فيهـا النباتـات الخضـراء، والطحالب، والبكتيريا المخلقة ضوئيا، باستخدام الطاقة المستمدة من ضوء الشمس لتحفز تفاعلات كيميائية فـى

النباتات. وتحول هذه التفاعلات ثانى أكسيد الكربون والماء إلى جزيئات الكتلة البنائية العضوية التى تستخدمها خلايا النبات التى تعمل كمصانع كيميائية لتلبى حاجة النبات. ويبقى تحديد آلية التخليق الضوئى هدفا هاما حيث أن ١١١٠ طنا من الكربون تتحول سنويا إلى مركبات عضوية بواسطة التخليق الضوئى. وبالرغم من التقدم السريع المذكور فى الفصل الثالث ـ جـ ،إلا أننا مازلنا بعيدون عن نسخ [تقليد] عملية التخليق الضوئى الطبيعى فى المختبر. ويأمل الكيميائيون ويتوقعون ـ على الرغم من ذلك – أن يضيفوا إلى تموين الغذاء العالمى (وكذلك تموين الطاقة) من خلال تطوير نظام تخليق ضوئى اصطناعى يستخدم الطاقة الشمسية لينتج غذاء آمنا ووفيرا للماشية.

الكلوروفيل يمتص ضوء الشمس

ليزود التخليق الضوئى بالطاقة

غـذاء من البحـر Food from the sea

تغطى المياه واحدا وسبعين فى المائة من سطح الأرض، ولذلك فإن أكثر من ثلثى الطاقة الشمسية المتوفرة للتخليق الضوئى تمتص فى محيطاتنا وبحارنا. إلا أنه حتى الآن ـ على المستوى العالمى ـ لم يشكل الغذاء المستخلص من المياه نفس أهمية الغذاء من المصادر البرية. ولقد وفرت البحار والأراضى المغمورة بالمياة اثنين فى المائة فقط من إجمالى ٣ر٣ بليون طن من الغذاء المحصود فى عام ١٩٧٥، وعلاوة على ذلك، فإن محصول السمك والرخويات والقشريات قد أصبح ثابتا فى السنوات الأخيرة. ويمكن إحداث تطورات محسوسة ـ على سبيل المثال ـ فى مجالات تقنيات الزراعة المائية، وفى تنمية الطحالب والأسماك والقشريات. وتمثل معرفة الكيمياء المتعلقة بدورات الحياة البيولوجية فى المخلوقات المائية متطلبا ضروريا لتحقيق هذا التقدم.

تقنيات العزل والتشخيص للجزيئات النشطة حيويا

Isolation and Characterization Techniques of Bioactive Molecules

يعتبر كل هذا التقدم الذى تمت مناقشته من قبل إنجازا كبيرا فى ضوء الكميات الصغيرة من المركبات الجزيئية المعقدة المتاحة للعزل والتعرف عليها. وبينما قد تستغرق عملية التنقية الناجحة سنوات من العمل، إلا أنها خطوة أولى ضرورية من أجل شرح السلوك البيولوجى على أسس من التركيب الجزيئى. وبالإضافة إلى ذلك فإن هناك طرقا جديدة وفريدة يتم تطويرها لتحديد كل من كمية المركب الكيميائى الذى تم فصله ونوعه بدقة. وفى حالة الجزيئات النشطة حيويا. تكون هذه الطرق ذاتها بيولوجية عادة فى طبيعتها، وتسمح للكيميائيين أن يعملوا بشكل فعال بكميات متناهية الصغر من مادة ما؛ فى مدى جزء من ألف مليون جزء من الجرام (أى نانوجرام؛ ١٠-٩ جرام).

ولقد كانت طرق الفصل والعزل هذه عاملا أساسيا مسئولا عن إنطلاقة الهندسة الجينية. والعملية الأساسية فى الهندسة الجينية هى القدرة على تقطيع شريط حمض الخلية النووى "دنا DNA" فى مواقع محددة، ويسمى هذا التقطيع "قصما". ويتطلب اكتشاف ماهية نواتج القصم عزلها بدرجة معقولة النقاء. وتلبى تقنيات الكروماتوجرافيا والالكتروفوريسس [الفصل الكهربى] هذه الحاجة.

لقد كان من غير المستطاع تحديد أى من التركيبات الجزيئية - التى عرضنا لها فى هذا الجزء - بدون استخدام أحدث الطرق الطيفية. وبدون شك، فإن الجهاز الذى أحدث أكبر الأثر هو جهاز الرنين النووى المغناطيسى NMR، الذى يسمح بتوضيح التراكيب المحلية الجزيئية المجاورة للذرات المفردة فى جزيء كبير.

ولقد كان قياس طيف الكتلة - كذلك - فى غاية الفاعلية عند تقييمه بمقدرتنا على التعرف على جزيئات أكبر فأكبر. ويمكن حاليا قياس المواد الصلبة التى يصل وزنها الجزيئى إلى ثلاثة وعشرين ألفا والتى لا يوجد لها ضغط بخارى يذكر، فنحن نحتاج - تحت الظروف المناسبة - إلى كمية قليلة، لا تتجاوز ١٠-١٢ جراما من المادة الصلبة. ويظهر التحليل الطيفى المعضد بالحاسوب [الكمبيوتر] للأشعة تحت الحمراء، وأشعة رامان، الحركات الاهتزازية التى تميز مجموعات كيميائية بذاتها. وتستطيع طرق التشتت (الأشعة السينية، والنيترونية، والمجهر الإلكترونى) الآن توضيح تراكيب المتبلمرات الحيوية غير المتصلبة وأشكالها، بما فيها البروتينات المرنة. ولقد لعبت هذه الأجهزة القوية دورا محوريا فى الإنجازات التى ذكرناها من قبل فى هذا الفصل، فهى أساسية لتقدمنا المستمر فى العلم الذى يدعم الطرق الحديثة لإنتاج الغذاء.

الخـــــلاصة

إن التموين الغذائى والاستخدام الفعال للطاقة ينبثقان بسرعة كاهتمامات رئيسية تشغل مستقبل العالم. وشعار "غذاء أكثر" يتطلب فهما للقواعد الأساسية للطبيعة حتى يمكن إتخاذ اختيارات حكيمة. ولقد أصبح التصنيف التقليدى لتخصصات علوم الحياة، والكيمياء، والكيمياء الحيوية، والفيزياء، والفسيولوجيا، والطب، أقل وضوحا. بينما أصبح التعاون بين العلماء ذوى الاهتمامات الواسعة والمتداخلة أكثر شيوعا حين اتجهت البحوث نحو موضوعات تتعلق بطبيعة الحياة. ويلعب الكيمياتيون دورا أساسيا فى مثل هذا التعاون عبر التخصصات المختلفة المتداخلة، لأننا نحتاج إلى معرفة تراكيب الجزيئات وأشكالها، وتقدير فاعلياتها، وكيفية تحضير جزيئات لها أهمية بيولوجية. وسوف تلعب الكيمياء دورا محوريا فى البحث عن الخيارات التى سوف تساعدنا على توفير الغذاء للعالم، وتحديد تعداده فى العقود القادمة.

قراءات إضافيـة

Chemical & Engineering News

"First Tunichrome Isolated and Characterized" by R.J. Seltzer (C.&E.N. staff), vol. 63, pp. 67-69, Sept. 16, 1985.

"Plants Natural Defenses May Be Key to Better Pesticides" (C.&E.N. staff), vol. 63, pp. 46-51, May 27, 1985.

"Proteinaceous Pheromones Found in Golden Hamsters" by R.J. Seltzer (C.&E.N. staff), vol. 62, pp. 21-23, Oct. 22, 1984.

"Pesticide Chemists Are Shifting Emphasis from Kill to Control" by W. Worthy (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 22-26, July 23, 1984.

"Cutting Carbonyl Group Stabilizes Weed-killer" (C.&E.N. staff), vol. 62, pp. 26-27, Apr. 23, 1984.

"Lemon Odor Helps Identify Male Moth Pheromone" (C.&E.N. staff), vol. 61, pp. 34-36, Sept. 19, 1983.

"Ultraviolet-Active Compounds Kill Insect Pests" (C.&E.N. staff), vol. 61, p. 334, Apr. 11, 1983.

"Allelopathic Chemicals, Nature's Herbicides in Action" by A.R. Putnam, vol. 61, pp. 34-45, Apr. 4, 1983.

"Herbicides" by H.E. Sanders (C.&E.N. staff), vol. 59, pp. 20-35, Aug. 3, 1981.

"Photosynthesis and Plant Productivity" by I. Zelitch, vol. 57, pp. 28-48, Feb. 5, 1979.

الجمال سطحى فقط

Beauty is Only Skin Deep

هل حدث أن فكرت أبدا فى الدخول فى مشروع لطوب مصنوع من الذهب؟ ببساطة تناول قطعة كبيرة من الذهب ومنشارا للمعادن لتقطع طوبة من الذهب جميلة الشكل ولها وزن خفيف. لكن للأسف، فإن سعر الطوبة الواحدة يبلغ ما بين مائة وأربعين ألف ـ مائة وخمسين ألف دولار! ولايوجد مجال لهامش الربح. ولكن تصور أنك قد حصلت على طوبة عادية، حيث يبلغ سعر الجملة للطوبة فى جنوب [ولاية] جرسي سبعة عشر سنتا، وقمت بمجرد طلاء سطحها فقط بالذهب، سينخفض السعر كثيرا، وسوف يصبح لديك طوبة جميلة ـ على الأقل "سطحيا".

إذا، كم يتكلف مثل هذا الغطاء للسطح؟ بداية ، ضع طبقة سمكها ذرة واحدة من ذرات الذهب على كل سطح الطوبة. دعنا نرى ـ بوصتين فى أربعة فى ثمانية – وسعر الذهب ثلاثمائة وعشرين دولارا للأوقية – ونحتاج إلى طبقة مقدار سمكها ذرة واحدة، إذا سوف يكلفنا ذلك مايساوى ٣ر سنتا .. عجبا ، هكذا حصلنا على منتج جذاب بسعر كلى للمادة ٣ر١٧ سنتا (دون تكلفة التغليف).



هذا أمر مثير إلى حد كبير. فهو يعنى أن الطبقة الخارجية (السطح) لهذه القطعة الذهبية التى تقدر بنحو مائة وخمسين ألف دولار ـ تحتوى على ذرات معدودة حتى أنها تتكلف أقل من سنت واحد. إذن فذلك الجزء الضئيل من الذرات على سطح قطعة من الفلز هو الذى يتحكم فى الكيمياء الخاصة بها، فإن هذه الذرات السطحية هى تلك التى تحدد ـ على سبيل المثال ـ ما إذا كان سطح هذا الفلز يعمل كعامل حفاز أم لا، والعوامل الحفازة هى المسئولة – بطريقة أو بأخرى – عن حوالى عشرين فى المائة من إجمالى الدخل القومى فى الولايات المتحدة الأمريكية.

إذن ماهو العامل الحفاز؟ إنه مادة كيمياتية تزيد من سرعة التفاعل الكيمياتى دون أن تدخل بذاتها فى التفاعل (أى أنها لا تستهلك أثناء أدائها لوظيفتها). ويقوم العامل الحفاز الصلب بتقديم سطحه فحسب كمكان تلتقى فيه الجزيئات الغازية. فعلى سبيل المثال، حين يهبط جزيىء من الميثانول على سطح عامل حفاز من الروديوم، فإنه عادة ما يلتصق بالسطح لفترة (يصبح ممتزا). والآن، إذا حدث ووصل جزيىء أول أكسيد الكربون إلى السطح، فإنه يتفاعل مع جزيىء الميثانول الممتز ويتركان السطح كحامض خليك (اسيتيك). وحين يتقابل الميثانول وأول أكسيد الكربون فى الطور الغازى فإنهما لن يتبادلا حتى مجرد التحية مع بعضهما بعضا، ولكن نظرا لوجود ذلك المناخ الخاص الذى توفره هذه الطبقة الرقيقة من ذرات السطح على الروديوم الحفاز، فإن الميثانول وأول أكسيد الكربون يتحدان بسرعة لدرجة أن ٥٠٠٫٠٠٠ (خمسمائة ألف) طن من حمض الخليك التجارى تصنع سنويا بهذه الطريقة!! وهذا النوع من التعجيل قد يتراوح فيما بين ألف إلى مليون مرة حين تنجح هذه التفاعلات الكيمياتية.

ومن أجل هذه النجاحات ، يهتم الكيميائيون بشدة بدراسة كيفية أداء هذه الطوبات الذهبية الحفازة لوظيفتها. فماذا يحدث بالفعل لهذه الطبقة الرقيقة من الجزيئات الممتزة حين تجيىء وتذهب على سطح فلز حفاز؟ لسوء الحظ، هذا هو المكان الذى تعمل فيه قاعدة "السطحية" ضدنا، فإذا لم يكن هناك الكثير على هذا السطح ، فلن يكون هناك الكثير الذى نراه.

ولكن لدينا فى هذه الأيام العديد من الأجهزة القوية التى نستطيع أن نتعرف بها على الخواص الفريدة لسطح الفلز. وتمكننا هذه الأجهزة كذلك من مراقبة الجزيئات حين تستقر على أسطح العوامل الحفازة مثل البلاتين والروديوم وغيرها. ونستطيع أن نرى كيف تتغير الجزيئات كيمياتيا بواسطة السطح الفلزى لتصبح أكثر فاعلية حين يظهر شريك متفاعل مناسب. إذا فقد بدأ الكيميائيون فى فهم كيفية تصميم هذه الطوبات الذهبية الحفازة لتصنع ماتريد. وحاليا، فإن كل جالون من البترول الذى نستخدمه قد بدأ كمجموعة من الجزيئات المقدر لها أن تجعل محرك سيارتك يقرقع، إلا أن كيمياتيا ما قد حولها باستخدام الحفاز إلى جزيئات أخرى تجعل آلتك تهدر. ولكننا ننظر الآن قدما إلى مخزون جديد من الطاقة به المزيد من الملوثات الكبريتية والفلزية التى تتطلب عوامل حفازة أجود كثيرا حتى تستطيع الحفاظ على هدير محرك السيارة مع الاحتفاظ بالهواء نظيفا فى الوقت نفسه. وسوف نقوم بذلك عن طريق تعلم كيفية عمل هذه الطوبات الذهبية الحفازة حتى نستطيع أن نفصلها طبقا لاحتياجاتنا. وهذه حالة يمكن للجمال السطحى فيها أن يكون مثمرا حقا.

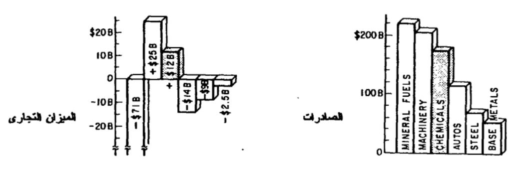
٣ - ب ٠ عمليات جديدة

New Processes

هناك سبب رئيسى لرغبتنا فى فهم التفاعلات الكيميائية والتحكم فيها، وذلك لتحويل المواد الوفيرة الزائدة عن الحاجة إلى مواد مفيدة ، وحين يمكننا القيام بذلك على نطاق اقتصادى ذى شأن، فإن التفاعل (أو سلسلة التفاعلات المؤدية إلى ذلك)، تسمى **عملية كيميائية**.

فكثير من الكيميائيين العاملين مشغولون بالعمل على تحسين العمليات الكيميائية القائمة حاليا إلى حد الإتقان، بالإضافة إلى تطوير عمليات جديدة. ولقد انعكس نجاحهم فى حيوية الصناعات الكيميائية فى الولايات المتحدة الأمريكية وقوتها الحالية، حيث يتم إنتاج بلايين الأرطال من الكيماويات بسعر منخفض ، وبإنتاجية عالية، وبأقل نفايات ممكنة. فنحن ننتج [فى الولايات المتحدة الأمريكية] على سبيل المثال ٨ر٩ بليون رطل من الألياف الصناعية (مثل البولى إستر)، و٢٨ بليون رطل من البلاستيك (مثل البولى إثيلين)، و ٤ر٤ بليون رطل من المطاط الصناعى سنويا. ولكى تشعر بضخامة هذه الأرقام للإنتاج السنوى، تخيل عشرة ملاعب كرة قدم ذات قبة فضائية عالية، فسوف تجد أن ٨ر٩ بليون رطل من البولى استر يمكن أن تملأها جميعا.

ويمكن أن يعزى موقعنا [الأمريكى] الحالى فى صدارة العالم فى هذه الصناعة المتسعة المجال إلى قوتنا فى مجال الحفز الكيميائى. ويتضح الدور الرئيسى للعوامل الحفازة فى الصناعة من خلال التقديرات أن حوالى ٢٠٪ (عشرين فى المائة) من إجمالى الدخل القومى قد نتج من خلال استخدام العمليات الحفزية. ويظهر فى الأفق أن المواد الحفزية الجديدة سوف تساعدنا على طرق موارد طاقة جديدة (أنظر الفصل الثالث ـ جـ).



المواد الكيماوية : ثانى أكبر ميزان تجارى موجب

الحفاز هو مادة تزيد من سرعة التفاعلات الكيميائية دون أن تستهلك. ويمكن زيادة سرعة بعض التفاعلات بمعامل كبير يصل إلى عشرة بلايين (10^{10}). ويستطيع الحفاز الانتقائى أن يقوم بنفس الأثر الهائل، ولكنه يعمل على تعجيل [تسريع باطراد] تفاعل واحد فقط من التفاعلات العديدة المتنافسة. والحفاز انتقائى المجسامية [الانتقائى للشكل المجسم] لايتحكم فى المنتج النهائى فقط، بل يفضل أيضا شكلا [مجساميا] معينا للجزيىء، وعادة مايكون لذلك تأثيرات ملحوظة فى الخواص الفيزيائية (مثل قوة الشد، والصلابة، واللدانة)، أما بالنسبة للمواد النشطة بيولوجيا فهو يؤثر فى فاعليتها. ويمكن تقسيم الحفز طبقا للطبيعة الفيزيائية أو الكيميائية للمادة الحفازة.

* ففى الحفز غير المتجانس، يحدث التفاعل الحفزى على السطح الفاصل بين الجوامد وخليط من الغازات أو السوائل المتفاعلة.

* وفى الحفز المتجانس، يحدث التفاعل إما فى خليط غازى أو فى محلول سائل يذوب فيه كل من الحفاز والمتفاعلات.

* وفى الحفز الكهربائى، يحدث التفاعل عند سطح قطب متصل بمحلول، إلا انه يتم مساعدته بتيار كهربى سارى؛ ومن ثم فالحفز الكهربائى يماثل الحفز غير المتجانس إلا أنه يضيف فرصة إدخال الطاقة الكهربية أو سحبها من التفاعل.

* وفى الحفز الضوئى، يمكن للتفاعل أن يحدث عند سطح صلب (بما فيه سطح قطب)، أو فى محلول سائل، إلا أنه يتم تعضيد الطاقة فى هذه التفاعلات بواسطة الضوء الممتص.

* وفى الحفز الإنزيمى، تظهر بعض خواص كل من الحفز غير المتجانس والحفز المتجانس معا. فالإنزيمات هى تراكيب بروتينية كبيرة تمدنا بسطح ـ أو سطح بينى [بين طورين] ـ يمكن أن يعلق عليه جزيىء متفاعل ذائب فى إنتظار التفاعل. وبالإضافة إلى ذلك، فإن الإنزيم يمدنا ببيئة كيميائية مناسبة تحفز التفاعل المطلوب عند وصول الشريك المناسب.

وسوف نناقش فيما يلى بعض الجوانب من كل من هذه الحالات الحفزية التى تتعلق بتطوير عمليات كيميائية جديدة. كما سوف نتعرض لها مرة ثانية (فى الفصل الثالث ـ جـ) نظرا لأهميتها فى تطوير موارد جديدة للطاقة.

الحفز غير المتجانس Heterogeneous catalysis

الحفاز غير المتجانس هو جامد [جسم صلب] يتم تحضيره، وله مساحة سطح كبيرة جدا ـ ما بين واحد إلى خمسمائة متر مربع لكل جرام ـ يمكن أن يحدث عليها تفاعل كيميائى. وحتى ندرك مدى كبر مساحة هذا

السطح، فلنعتبر مكعبا يزن جراما واحدا من حفاز البلاتين يبلغ إرتفاعه أربعة ملليمترات، وتبلغ مساحة سطحه سنتيمترا مربعا واحدا، فإذا جزأنا هذا المكعب إلى ثمانية مكعبات متساوية فإن مساحة السطح ستتضاعف. ولكى نصل إلى مساحة قدرها مائة متر مربع لكل جرام، فإن هذه العملية يجب أن تستمر حتى يتجزأ هذا الجرام المكعب إلى ١٨١٠ مكعب صغير، يبلغ طول ضلع كل منها أربعين أنجستروما، ويحتوى على ٢٧٥٠ (ألفين وسبعمائة وخمسين) ذرة بلاتين فقط.

ويبين جدول ٣ ـ ب ـ١ النواتج التجارية المثمرة للتطورات فى الحفز غير المتجانس فى السنوات الأخيرة. والأهمية الاقتصادية المتوقعة مبينة فى العامود الأخير من الجدول ممثلة فى إجمالى الإنتاج الأمريكى (بالأطنان المترية) لجميع العمليات.

جدول ٣ ـ ب ـ أ : العمليات الجديدة المبنية على الحفز غير المتجانس

المخزون	الحفاز	المنتج	يستخدم لتصنيع	الإنتاج الأمريكى١٩٨٢ (بالأطنان المترية)أ،ب
إثيلين	فضة ، املاح كلوريد سيزيوم	أكسيد الاثلين	البولى استرات ، المنسوجات والمشحمات	٢,٣٠٠,٠٠٠
بروبلين أمونيا ، اكسجين	موليبدات البزموث	اكريلونيتريل	البلاستيك ، الألياف ، الراتنجات	٩٢٥,٠٠٠
إثيلين	كروم– تيتانيوم	بولى ايثلين عالى الكثافة	منتجات مشكلة [فى قوالب]	٢,٢٠٠,٠٠٠
بروبيلين	أكاسيد المغنسيوم والتيتانيوم	بولى بروبلين	بلاستيك ، ألياف ، أفلام (رقائق)	١,٦٠٠,٠٠٠

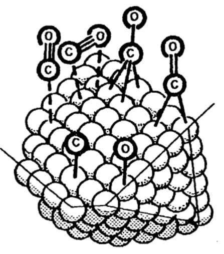
أ – إنتاج كافة العمليات ، بما فيها العمليات المستحدثة – تقرير اللجنة الأمريكية للتعريفة.

ب – ١ طن مترى = ١,٠٠٠ كجم

ونستطيع الآن باستخدام تقنيات القياسات الجديدة لعلم السطوح ـ أن نبدأ فى فهم كيفية عمل هذه الحفازات الصلبة. وحيث أن ذرات السطح لها قدرة غير مستخدمة على الترابط، فإنها تقوم بتغيير كيمياء الجزيئات التى

تلتصق بهذا السطح. ومن ثم فحين يتقابل متفاعلان أ ، ب فى نطاق مجال هذا التفاعل الثنائى الأبعاد، فإن الكيمياء الخاصة بهما تختلف كثيرا عما لو تقابلا فى الطور السائل أو الغازى. ولكى نفهم هذه الكيمياء المختلفة ، فلابد أن نعرف التراكيب الجزيئية لكل من أ ، ب بالطريقة التى يوجدان بها على سطح الحفاز النشط . ولحسن الحظ فإننا نمتلك الآن أدوات معملية يستطيع أن "يرى" الكيميائيون من خلالها ماهية هذه التراكيب الجزيئية. ويمكن حينئذ تطبيق ما نعرفه عن التفاعلات فى الأوساط المألوفة، ويبدأ الفصل فى الانفتاح لفهم الحفازات والتحكم فيها وتصميمها.

وهاهنا أربعة أمثلة للحفز غير المتجانس حيث سيكون لثمار هذا الفهم تأثير كبير على تقنيات جديدة تفيد مجتمعنا.



كيف يرتبط أول أكسيد الكربون بسطح الفلز؟

تحضير المنخل الجزيئى والحفز

Molercular Sieve Synthesis and Catalysis

المناخل الجزيئية هى جوامد طبيعية أو مخلقة مكونة من الألومنيوم والسيليكون والأكسجين (ألومينوسليكات). ولهذه الجوامد خاصية مميزة، فهى تحتوى على ثقوب دقيقة، أو قنوات، تستطيع الجزيئات الغازية الدخول فيها إذا لم يكن حجمها كبيرا جدا. ويمكن لهذه الجزيئات بمجرد إمساكها فى داخل مثل هذه القناة أن تقوم بتفاعلات كانت تتطلب درجات حرارة أعلى كثيرا لو حدثت فى خارج القناة. وبالتالى فإن هذا المنخل يعمل كحفاز ، وبالإضافة إلى ذلك، فإن شكل وحجم الفراغ فى ثقوب المنخل يحددان معا أى الجزيئات التى يمكنها التفاعل، كما يحددان أيضا حجم الناتج. ويعنى ذلك أن المنخل عبارة عن حفاز انتقائى، ولقد استخدمت هذه الحفازات بكفاءة ملحوظة لتكسير الزيت الخام إلى جزيئات أصغر لها قابلية أكثر للإشتعال "التقطير الهدام"، واستخدمت كذلك فى تحويل الميثانول (من المصادر البيولوجية) إلى جازولين.

الحفز الفلزى Metal Catalysis

من المعروف منذ زمن طويل ، أن الجسيمات الفلزية المتناهية الصغر لبعض العناصر تستطيع حفز التحولات الهيدروكربونية للوقود، كما تحفز تخليق الأمونيا من النيتروجين لإنتاج السماد. وتقع هذه العناصر فى منتصف الجدول الدورى للعناصر، وهى تشمل الكوبالت، والنيكل، وعناصر أخرى تليها: الروديوم، والبلاديوم ، والبلاتين. ولقد أشرنا من قبل إلى أن جسيمات الحفاز قد تحتوى على بضعة آلاف فقط من الذرات. ونحن نحتاج أن نعرف لماذا تكون هذه الجسيمات الدقيقة فعالة للغاية، ولماذا تقوم هذه الفلزات بالذات بهذا العمل بينما هناك فلزات أخرى ـ أكثر منها وفرة ـ إلا أنها لا تملك نفس الأثر. ولسوء الحظ، فإن العديد من هذه الفلزات النشطة حفزيا نادرة الوجود، ومستودعات خامات هذه الفلزات ـ مثل الكوبالت والمنجنيز والنيكل والروديوم والبلاتين والبلاديوم والروثينيوم ـ لا تقع فى داخل الولايات المتحدة الأمريكية. وحين نفهم لماذا تعمل هذه الفلزات بهذه الجودة، فإننا نكون فى طريقنا لإيجاد بدائل أخرى متاحة أكثر. ومن بين البدائل محل الاعتبار أكاسيد الفلزات (بما فيها الصدأ وأكسيد الحديد)، والكاربيدات، والكبريتيدات، والنيتريدات.

حفازات التحول Conversion Catalysts

لابد أن نجد حفازات لتقوم بتحويل المواد الرخيصة والموجودة بوفرة إلى مركبات أكثر نفعا. ولذلك نود أن نحول النيتروجين إلى نيترات (لاستخدامات السماد)، وأن نحول الفحم إلى هيدروكربونات (للوقود)، وأن نحول المركبات أحادية الكربون مثل أول أكسيد الكربون، وثانى أكسيد الكربون، والميثان، والميثانول، إلى مركبات ثنائية الكربون مثل الإثيلين، والإيثانول، وحمض الخليك، وإثيلين الجليكول (كمخزون صناعى).

حفازات لتحسين جودة الهواء والماء

Catalysts to Improve the Quality of Air and Water

لدينا مشاكل تلوث بيئية عديدة لابد من حلها، ويمكن حلها، بالطريقة نفسها التى ساعد بها المحول الحفزى على تنظيف غازات عادم السيارة. ولذلك نود أن نحصل على حفازات تقوم بإزالة أكاسيد الكبريت من مداخن المصانع، وتنقى المياه، وتمنع المطر الحمضى.

الحفز المتجانس Homogeneous Catalysis

تعمل الحفازات المتجانسة فى الحالة الغازية أو السائلة فى غياب سطح. ومن أهم هذه الحفازات تلك القابلة للذوبان فى محلول سائل والنشطة فيه. وغالبا ماتكون هذه الحفازات عبارة عن جزيئات متراكبة، تحتوى على فلز، وتعمل تراكيبها على ضبط درجة الفاعلية بدقة، وتحقيق نتائج نهائية منتقاه بعناية فائقة. وتعتبر عملية الأكسدة الجزئية *للبارا*زيلين *para*-xylene إلى حمض الترفيثاليك terephthalic acid هى أكبر عملية على المستوى الصناعى تستخدم الحفز المتجانس، فلقد وصل الإنتاج الأمريكى إلى ٦ر٢ بليون رطل فى عام ١٩٨١. وتستخدم هذه العملية أملاحا من الكوبلت والمنجنيز مذابة فى حمض الخليك عند درجة ٢١٥°س كنظام حفاز. ويتبلمر معظم المنتج مع إثيلين الجليكول تساهميا لينتجا ملابس البولى إستر، وخيوط الإطارات، وزجاجات الصودا، وحشدا من المنتجات الأخرى المفيدة.

ولقد تم تدعيم الصناعات الكيماوية فى الولايات المتحدة الأمريكية تكرارا بإدخال عمليات جديدة تعتمد على الحفز المتجانس. ويوضح جدول ٣ ـ ب ـ ٢ ست من هذه العمليات التى قدرت أرقام إنتاجها فى عام ١٩٨٢ بما يفوق بليون دولار أمريكى.

catalyst

Co, Mn salts

Para-xylene

Terephthalic Acid

إنتاج الولايات المتحدة الأمريكية (١٩٨١) ـ ٣ر٢ بليون دولار !

لقد تطور أحد الفروع الهامة فى الحفز المتجانس من خلال البحوث فى الكيمياء العضوية الفلزية. فعلى سبيل المثال، فى التفاعل الثانى فى جدول ٣ ـ ب ـ٢، يحفز ثنائى كربونيل ثنائى يوديد الروديوم الإنتاج التجارى لحمض الخليك من الميثانول وأول أكسيد الكربون. وفى وجود هذا الحفاز فإن التفاعل يعطى حمض الخليك أفضلية، من ناحية تجارية، تزيد عن تسعة وتسعين فى المائة عن بقية المنتجات الأخرى. ويتم إنتاج مايقرب من بليون رطل من حمض الخليك بهذه الطريقة، ويستخدم جزء كبير منها لتصنيع بعض المواد المتبلمرة مثل طلاءات بولى اسيتات الفينيل وبولى فينيل الكحول.

جدول ٣ ـ ب ـ ٢ : عمليات جديدة تقوم على الحفز المتجانس

المخزون	الحفاز (أ)	المنتج	يستخدم لتصنيع	تاريخ البدء	إنتاج أمريكا
بروبلين ، مؤكسد	معقدات الموليبدنوم(VI)	أكسيد البروبلين	البولى يوريثان (الاسفنجى) البولى استر (بلاستيك)	١٩٦٩	٣٠٣,٠٠٠
ميثانول ، أول اكسيد الكربون	$[Rh(CO)_2I_2]^-$	حمض خليك	خلات الفينيل (طلاء) بولى فينيل الكحول	١٩٧٠	٤٩٥,٠٠٠
بيوتادبين ، HCN	$Ni(L_1)_4$	أديبونيتريل	نايلون (ألياف، بلاستيك)	١٩٧١	٢٢٠,٠٠٠
α – أوليفينات	$RhH(CO)(L_2)_3$	الدهيدات	ملدنات – مشحمات	١٩٧٦	٣٠٠,٠٠٠ – ٣٥٠,٠٠٠
اثيلين	$Ni(L_3)_2$	α – أوليفينات	الغواسل detergents	١٩٧٧	١٥٠,٠٠٠ – ٢٠٠,٠٠٠
أول أكسيد الكربون – هيدروجين (من الفحم)	$[Rh(CO)_2I_2]^-$	انهدريد الخليك	خلات السليولوز (رقائق)	١٩٨٣	[٢٢٥,٠٠٠ سعة]

L=Ligand, L_1=triaryl phosphite ثلاثى اريل الفوسفيت $L_2=PPh_3$, $L_3=OOCCH_2PPh_2$, $Ph=C_6H_5$

(ب) طن مترى واحد = ١,٠٠٠ كجم

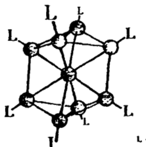
تنشيط الجزيئات الخاملة

Activation of Inert Molecules

تجذب العديد من المواد الوفيرة انتباهنا كمخزون تموينى للتفاعلات، وتشمل هذه المواد النيتروجين، وأول أكسيد الكربون، وثانى أكسيد الكربون، والميثان. إلا أن هذه المواد هى جزيئات خاملة نسبيا، ولذلك فإننا نحتاج إلى حفازات لنزيد من سرعة تفاعلاتها الكيميائية. وتعطينا المركبات العضوية الفلزية القابلة للذوبان أملا كبيرا لتحقيق ذلك؛ فعلى سبيل المثال، تم تحضير مركبات قابلة للذوبان من النيتروجين الجزيئى، N_2، مع التجستون والموليبدنوم لتسمح بإنتاج الأمونيا فى ظروف معتدلة. وبالإضافة إلى ذلك، فلقد تم شطر روابط الكربون والهيدروجين فى الهيدروكربونات غير النشطة عادة ـ مثل الميثان والإيثان ـ باستخدام متراكبات الروديوم العضوية، والرينيوم العضوية، والإيريديوم العضوية. ولقد أثارت الشروح الحديثة الموضحة بالأمثلة والتجارب لتكوين رابطة الكربون ـ كربون فى المراكز الفلزية المرتبطة فى الجزيئات العضوية الفلزية القابلة للذوبان، الأمل فى بناء جزيئات متراكبة من جزيئات الكربون أحادية الذرة، مثل أول أكسيد الكربون وثانى أكسيد الكربون. ولقد كان لتحضير مركبات لها روابط مضاعفة بين ذرات الكربون وذرات الفلز أهمية خاصة، إذ تحفز هذه المركبات التحول البينى (التبدل metathesis) للعديد من مركبات الإثيلين لصنع مواد أولية مرغوبة للمتبلمرات.

الكيمياء الفلزية العنقودية Metal Cluster Chemistry

لقد اقتحمت قدرة الكيميائيين المتزايدة على تخليق جزيئات مبنية حول ذرات فلزية عديدة مترابطة معا أحد المجالات الخطيرة فى مجال الحفز. ويقع حجم هذه المركبات العنقودية المخلقة فيما بين الحفازات المتجانسة ذات الحجم الجزيئى وبين جسيمات الفلز الضخمة المستخدمة فى الحفازات غير المتجانسة، ومن المثير أن



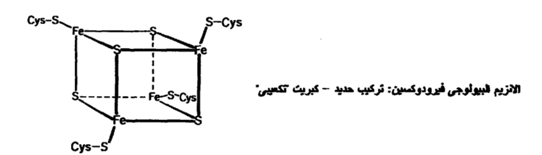
مركب ذهب عنقودى

العديد من الفلزات الأكثر نشاطا كحفازات غير متجانسة (مثل الروديوم، والبلاتين، والازميوم، والروثينيوم، والايريديوم) تكون أيضا مركبات مثل هذه المركبات العنقودية. ويمكن ـ الآن ـ دراسة كيمياء هذه العناصر بدلالة حجم العنقود. فهل تعتبر العناقيد الصغيرة حفازات أجود من المعدن الضخم؟ وهل تقوم بإضافة

تحسينات لنشاط الحفاز الفلزى ـ العضوى الذى يحتوى على ذرة أو ذرتين فقط من الفلز؟ سوف نستطيع ـ بطرقنا الجديدة فى التحضير ـ الإجابة على هذه الأسئلة.

تتكون العديد من المركبات الفلزية العنقودية من ذرات عديدة من الفلز مرتبطة مع بعضها بعضا فى "قلب" الجزيىء ومرتبطة كيميائيا من الخارج بجزيئات أول أكسيد الكربون. وصيغة هذه الفلزات الكربونيلية هى $M_x(CO)_y$ ، ويمكن جعل x كبيرة جدا. والرقم القياسى العالمى عند كتابة هذه الصفحات هو مركب بلاتين به x = ٣٨ ، $Pt_{38}(CO)^{2-}_{44}$، وهو يقترب فعليا من حجم أصغر جسيمات الحفازات التى تم عملها من مادة متكتلة، ويغلق ذلك الفجوة بين الحفازات الجزيئية والحفازات الضخمة. وتكشف تقنيات درجة الحرارة المنخفضة جدا ـ فى ذات الوقت ـ عن تراكيب وكيمياء العناقيد الصغيرة التى تحتوى فقط على ذرات الفلز (العناقيد العارية)، ولتلك أهمية خاصة، حيث يفترض أن الحفازات غير المتجانسة تتكون من ذرات الفلز فقط.

ومازالت هناك مركبات عنقودية أخرى تسمى "التكعيبيات cubanes" وهى عبارة عن جزيئات مبنية حول وحدة مكونة من أربع ذرات فلزية، وأربع ذرات كبريت تقع فى الأركان الثمانية لمكعب. ولقد صنعت مثل هذه التراكيب "التكعيبية" للحديد، والنيكل، والتنجستون، والزنك، والكوبالت، والمنجنيز، والكروم. ولقد وجد أن مثال الحديد ـ الفرودوكسين ferrodoxin ـ هوالجزء الفعال فى بروتينات الحديد التى تحفز تفاعلات نقل الإلكترون فى الأنظمة البيولوجية، وهذا مثال لمركب عنقودى صغير يستخدم فى الطبيعة كإنزيم حيوى.

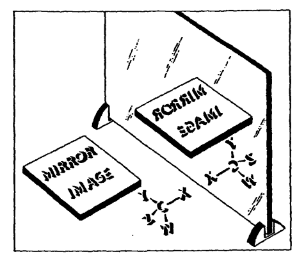


الانزيم البيولوجى فيرودوكسين: تركيب حديد – كبريت "تكعيبى"

حفازات انتقائية المجسامية [التوزيع الفراغى] Stereoselective Catalysts

قد يكون للعديد من الجزيئات البيولوجية أحد تركيبين هندسيين، يمثل أحدهما صورة المرآه بالنسبة للآخر. وتسمى هذه التراكيب "بالمتماركة" (الكيرالية). وغالبا مايكون أحد هذين التركيبين فقط هو المفيد وظيفيا فى المنظومة البيولوجية. وإذا كان لدينا جزيىء متراكب له سبع من ذرات الكربون الكيرالية هذى، فإنه يتكون هناك ٢^٧، أى مائة وثمانية وعشرون مركبا، إذا أنتجت عملية تخليقية كل التراكيب الممكنة من المتماركات، وقد تكون مائة وسبعة وعشرون منها عديمة الفاعلية، بل والأسوأ أنه قد يكون لها تأثيرات غير مرغوبة. ومن

ثم، فمن الضرورى أن نكتسب القدرة على تخليق التركيب المطلوب عند كل مركز كيرالى بالشكل الهندسى المرغوب. والحفاز الذى يستطيع القيام بذلك يسمى حفاز انتقائى المجسامية.



العلاقات الكيرالية أساسية للوظائف البيولوجية

ويعطينا مركب "L- دوبا L-dopa" مثالا، فهو تركيب صورة مرآه معينة لحمض أمينى أحدث ثورة فى علاج داء باركنسون [الشلل الرعاشى]، ولقد صنع هذا الجزيىء باستخدام إضافة ذات انتقائية مجسامية للهيدروجين على رابطة مزدوجة من كربون - كربون. والحفاز الذى يقوم بذلك هو مركب فوسفين الروديوم القابل للذوبان، والذى يعطى ناتجا من التركيب الصحيح بنسبة ٩٦٪. كما يمكن أيضا القيام بأكسدة تنتقى الشكل المجسم، فلقد أدى الاكتشاف الحديث لحفاز التيتانيوم الذى يضيف - بهندسة فراغية معينة - ذرة أكسجين عبر رابطة الكربون - كربون المزدوجة، إلى خفض ثمن الجاذب الجنسى المخلق لفراشة الغجر gypsy moth بمقدار عشر مرات، والفراشات الغجرية منتشية بذلك! إلا أنه توجد هناك تطبيقات تجارية أيضا.

$$\xrightarrow[\text{chiral catalyst}]{H_2}$$

L-DOPA

يحتاج علاج الشلل الرعاشى إلى التركيب الكيرالى الملائم

الحفز الضوئى والحفز الكهربى Photocatalysis and Electrocatalysis

لقد تم تحقيق تطورات هامة حديثا فى التحكم فى الكيمياء التى تحدث على حدود السطح الفاصل بين محاليل سائلة وأقطاب كهروكيميائية (الحفز الكهربى). كما يؤدى امتصاص الضوء بواسطة الأقطاب شبه الموصلة - فى بعض التطبيقات - إلى تنشيط الكيمياء (الحفز الضوئى). ويعتمد هذا المجال المتطور بسرعة على معلوماتنا عن الحفز المتجانس، والحفز غير المتجانس، وسلوك أشباه الموصلات.

الحفز الضوئى Photocatalysis

يمكن بناء خلية كهروكيميائية يكون أحد قطبيها، أو كلاهما، مصنوع من مواد شبه موصلة تمتص الضوء، ويمكن - فى مثل هذه الخلية - استخدام الضوء الممتص بواسطة القطب فى تنشيط الحفز لكيمياء الأكسدة والاختزال على السطح البينى للقطب والمحلول. ويمكن إحداث نفس هذا النوع من الكيمياء فى المحاليل المحتوية على معلقات من دقائق [جسيمات صغيرة] من مواد شبه موصلة، ولكن - فى هذه الحالة - على السطح الفاصل بين المحلول والجسيمة. ولكيمياء الأكسدة والاختزال هذه أهمية علمية كبيرة، كما أن لها - بدون شك - أهمية عملية أيضا. فلقد تم، على سبيل المثال، تأكيد حدوث التكسير الضوئى لمواد النفايات السامة - مثل السيانيد - على أسطح ثانى أكسيد التيتانيوم. وأحد المفاهيم الأكثر شيوعا، هو أنه يمكن لمثل هذه الكيمياء للحفز الضوئى - المدفوعة بالطاقة الشمسية - أن تؤدى إلى طريقة لإنتاج كميات هائلة من الهيدروجين والأكسجين من الماء. وهذا إحتمال مثير للإهتمام: أن نتحول من استخدام الوقود النفطى الآخذ فى التضاؤل، والمسبب للتلوث، إلى وقود متجدد - وهو الهيدروجين - الذى يحترق ليكون الماء، وهو المصنوع أصلا من الماء باستخدام الطاقة الشمسية.

الحفز الكهربى Electrocatalysis

تقدم لنا سطوح الأقطاب التى لها فاعلية حفزية - حتى بدون العمليات التى يبدؤها الضوء - فرصا جديدة للتخليقات الكيميائية . وقد أظهرت التطورات الحديثة أنه يمكن تفصيل أسطح الأقطاب الكهربية كيميائيا لتنشيط تفاعلات معينة. فعلى سبيل المثال، استفاد هذا المجال البحثى من إدماج تقنيات مستخدمة فى صناعة أشباه الموصلات مع تقنيات تخليق كيميائى مبتكرة لتعديل الأسطح - مثل ترسيب الأبخرة الكيميائية على سطح القطب الكهربى.

ولقد أظهرت ذلك مجموعة من الحفازات الكهربية التى تم تطويرها للاستخدام فى صنع الكلور فى خلايا كلور- قلوى. وتأسست أحد الحالات الناجحة على طبقة رقيقة من ثانى أكسيد الروثينيوم ـ الحفاز ـ المترسب على قطب كهربى فلزى مشترك. ولقد قام هذا الحفاز الكهربى بتحسين كفاءة الطاقة، وخفض كلفة صيانة الخلية، بدرجة هائلة فى صناعة الكلور ـ قلوى، وهى صناعة تحقق مبيعات تقدر ببلايين الدولارات. والتوفير هنا هائل لأن هذه الصناعة الهامة تستهلك ما يصل إلى ٣٪ من إجمالى الطاقة الكهربية المنتجة فى الولايات المتحدة الأمريكية.

الكيمياء على السطح البينى [الفاصل] بين الصلب/والسائل

Chemistry at the Solid Liquid Interface

يجب أن يكون لدينا فهما أفضل كثيرا للكيمياء التى تحدث عند السطح البينى [الفاصل] لشبه الموصل/ والسائل قبل تحقيق الاحتمالات التكنولوجية بالكامل لأى مما سبق ذكره. ويمكن استخدام أغلب الأجهزة الرائعة، التى تم ابتكارها حتى الآن لدراسات علوم الأسطح، فقط عند الأسطح البينية بين الجامد/ والفراغ، ونحن نحتاج إلى قدرة مماثلة عند حدود الجامد/ والسائل. وتوجد الآن أسباب للتفاؤل، فعلى سبيل المثال، حين يتفرق الضوء بواسطة جزيىء، فإنه يترك خلفه طاقة تثير حركاته الاهتزازية. ومن ثم، فإن الضوء المتفرق يحتوى على "توقيع" الجزيىء ، ويعطينا دلائل حول تركيبه. ولقد وجد أن هذا السلوك ـ تأثير رامان ـ يشتد مليون مرة حين يمتز (يمسك) الجزيىء المفرق للضوء على سطح فلز الفضة. ويسمح هذا التضاعف لنا بأن نكتشف العدد الضئيل من الجزيئات الموجودة على السطح الفاصل بين الجامد/ والسائل. وتظهر بعض طرق التفريق الأخرى ـ التى تعتمد على القوة العالية جدا لمصادر ضوء الليزر (مثل توليد الموجات المتوافقة المقواة بالسطح) ـ إمكانية توقع اكتشافات أخرى مماثلة.

إن المكاسب المحتملة من هذه المجالات كثيرة، فنحن نود أن نعلم كيف نحفز تفاعلات نقل الإلكترون المتعددة عند سطح القطب الكهربى. وهذه هى الكيمياء المطلوبة – على سبيل المثال – لإنتاج وقود سائل مثل الميثانول من ثانى أكسيد الكربون والماء بطرق ضوئية. وسوف تجد الأقطاب الكهربية المحفزة لانتقالات الالكترونات المتعددة لإختزال الأكسجين فى الخلايا الكهروكيميائية ترحيبا كبيرا فى صناعة خلايا الوقود.

ومن المحتمل أيضا أن تحقق البحوث على أسطح الأقطاب الكهربية شبه الموصلة فائدة لمجال الإلكترونيات. فإن تكنولوجيا الدوائر المجمعة القائمة على المواد الجديدة من زرنخيد الجاليوم gallium arsenide تعتمد على التحكم فى كيمياء أسطح هذه المواد. والآن، يدرك العلماء ـ المهتمون بالفعل بتصميم

الرقاقات الإلكترونيـة الدقيقـة المسـتخدمة فـى الكومبيوتـر ـ أهميـة الكيميـاء المسـتخدمة. فـالدوائر المزدحمـة [المكتظة] على رقيقة الكترونية لابد وأن تحفر كيمياتيا بإتقان شديد، وعلى مقياس مجهرى.

الحفز بالإنزيم الإصطناعى Artificial Enzyme Catalysis

لقد كان أحد النواتج المذهلة لمعرفتنا الكيميائية المتسعة، هو تطور قدرتنا على التعـامل مـع النظـم الجزيئيـة البالغة التعقيد، فنحن نستطيع الآن ـ باستخدام الأجهزة الحديثة مثل الرنين النووى المغناطيسى، وطيف الأشـعة السينية، وطيف الكتلـة ـ تخليـق الجزيئـات التـى تقتـرب فـى تعقيدهـا مـن الجزيئـات البيولوجيـة، والتحكـم فـى تركيباتها. ويتضمن هذا التحكم القدرة علـى تثبيـت الشـكل الجزيئـى، بـل حتـى التحكـم فـى الخـواص الممارنـة الضرورية جدا للوظيفة البيولوجية.

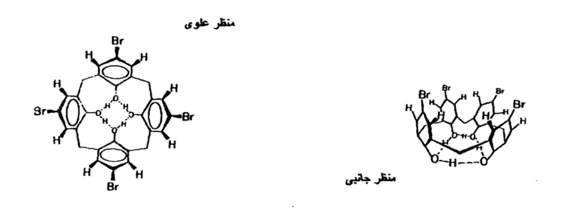
وأحد التطبيقات المثيرة لهذه القدرات المتطورة، هو ربطها بمعارفنا المتزايدة عن الحفز مـن أجـل تخليـق إنزيمات اصطناعية. وهناك أسباب ملحة لنصنع ذلك ، فبدون الحفازات تكون العديـد مـن التفـاعلات البسـيطة بطيئة للغاية تحت الظروف العادية. إن رفع درجة الحرارة يؤدى إلى زيادة سرعة حـدوث التفـاعلات، ولكـن مع المجازفة بحدوث نتائج محتملة عديدة غيرمرغوبة، مثل تعجيل التفاعلات غير المطلوبة، وتدمير المنتجـات الرقيقة، وإهدار الطاقة. ولسوء الحظ، لا توجد إنزيمات طبيعية لأغلب التفاعلات الكيميائية التى نهتم بها. فنجد أن عددا قليلا فقط من التفاعلات المستخدمة فى تصنيع المتبلمـرات، والأليـاف الصناعيـة، والأدويـة، والعديد من الكيماويات الصناعية، يمكن تحفـيزه بواسطة الإنزيمـات الموجـودة طبيعيـا. وحتـى حينمـا توجـد إنزيمـات طبيعية، فإن خواصهـا ليسـت مثاليـة للتصنيـع الكيميـائى نظـرا لكونهـا بروتينـات، وهـى مـواد حساسـة يسـهل تكسيرها وتدميرها. وفى الصناعات التى تستخدم الإنزيمات، يكرس جهد عظيم لتعديل الإنزيمات بحيث تصبح أكثر ثباتا.

التركيبة السطحية المحكومة للجزيئات، والحفازات المصممة

Controlled Molecular Topography and Designed Catalysts

نحن لدينا فكرة طيبة عن كيفية عمل الإنزيمات، تقوم الطبيعة بتصميم سطح جزيىء ليتعرف علـى متفـاعل بذاته، ويرتبط بـه. فيجذب هذا السطح المتفاعل الجزيئى الفريد والمطلوب مـن بيـن خليـط مـا، ويمسـك بـه فـى وضع معين يشجع على التفاعل. وحين يصل شريك التفاعل، فإنه يجد المسـرح مهيئـا ليتـم التفـاعل المرغـوب بالهندسة المطلوبة.

ولقد حقق علماء الكيمياء العضوية الذين يحاولون صنع إنزيمات اصطناعية تقدما ملحوظا. فعادة ما يكون للجزيئات الكبيرة سطح خارجي محدب (ذو شكل شبيه بالكرة) إلا إذا كان هناك تحكم خاص، ولذلك فإن الخطوة الأولى تجاه تصنيع أسطح ذات أشكال محددة هي معرفة كيفية تخليق جزيئات كبيرة تحتوى على أسطح مقعرة وفجوات. وتقدم لنا مركبات السيكلودكسترينات Cyclodextrins أمثلة لذلك؛ فهي مشكلة على هيئة كعكة مستديرة"، ولمركبات الإثير التاجية crown ethers التي تم تطويرها خلال الخمسة عشر عاما الماضية تضاريس سطحية مختلفة ، فيتكون [مركب] ١٨ - كراون - ٦ ،على سبيل المثال من إثنتى عشرة ذرة كربون وست ذرات أكسجين تقع على أبعاد متساوية في ترتيب دائرى. ويشبه تركيب هذا الإثير في وجود أيونات البوتاسيوم "التاج"، حيث توجد ست (٦) ذرات أكسجين تتجه نحو أيون بوتاسيوم وتربطه. وحيث أن أيونات الليثيوم والصوديوم صغيرة جدا، بينما تكون أيونات الروبيديوم كبيرة جدا، فإنه لايمكن لأى منها أن تثبت في داخل الفجوة ذات الشكل التاجي، ولذلك فإن هذا الإثير يستخلص أيونات البوتاسيوم المتوسطة الحجم من الخليط. وتوجد الآن أمثلة أكثر تعقيدا، فالوحدات ثنائية النفثيل الممارنة يمكن ربطها في فراغات أو تجاويف اسطوانية أو بيضاوية الشكل. ولقد أقحمت تجاويف في حلقات البنزين على هيئة أطباق، أو أوانى، أو فناجين، أو أصص. وأحد الأسماء الوصفية لهذه المركبات هو المترابطات المجوفة cavitands.



المترابطات المجوفة – أى الأشكال تريد؟

نحن نتحرك بوضوح نحو الخطوة التالية، وهى بناء موقع حفاز رابط داخل هذه التجاويف التى تم تشكيلها. وغالبا مايكون ذلك مركبا فلزيا عضويا معروفا فيما سبق بأن له نشاط حفزى في المحلول. وسوف يتم تصميم النجاحات البدائية ــ في الأغلب ـ على غرار الإنزيمات الطبيعية، إلا أنه لا يوجد شك في أن الحفازات الاصطناعية شبيهة الإنزيم سوف تتجاوز - إن عاجلا أو آجلا - ما نجده في الطبيعة.

إنزيمات المحاكاة الحيوية Biomimetic Enzymes

أحد الطرق المختصرة للحفز المحسن هو تفصيل الإنزيمات الاصطناعية لتحاكى الإنزيمات الطبيعية بشكل قريب، ويطلق على ذلك أحيانا "كيمياء المحاكاة الحيوية"، ولقد تم على سبيل المثال تحضير محاكيات حيوية - أو محاكيات - للإنزيمات التى تقوم بتخليق الأحماض الأمينية بيولوجيا. ولقد أظهرت الإنزيمات الاصطناعية التى تشبه فى تراكيبها هذه الإنزيمات الطبيعية، مثل فيتامين Vitamin B6، انتقائية جيدة للناتج، بل حتى تفضيلا لصورة المرآة الصحيحة له. ولقد تم تحضير المحاكيات للعديد من الإنزيمات الشائعة المرتبطة بهضم البروتينات، وكذلك تخليق المواد التى تحفز كسر حمض الخلية النووى رنا RNA - على أساس المجموعات الوظيفية الحفازة الموجودة فى إنزيم الريبونيوكليز ribonuclease. كما تم أيضا تخليق محاكيات تشبه نوع الإنزيمات المسماة سيتوكرومات cytochromes P-450 التى تحفز العديد من عمليات الأكسدة الحيوية، وكذلك تخليق محاكيات أخرى تشبه الهيموجلوبين حامل الأكسجين.

والولايات المتحدة الأمريكية سباقة فى هذا المجال، كما استهدف اليابانيون كيمياء المحاكاة البيولوجية بالتحديد كمجال له فرصة مواتية للنجاح. وتهدف مثل هذه الدراسة إلى التوصل إلى أسلوب منطقى لتصميم الحفازات، وهو مجال موات للتطور.

الهيمين: الجزء الفعال فى الهيموجلوبين

الخلاصة

لقد بنى جانب كبير من اقتصادنا [فى الولايات المتحدة الأمريكية] على الصناعات الكيماوية، وسوف يعتمد نجاح هذه الصناعة الهامة فى المدى البعيد على قدرتنا فى تنمية عمليات جديدة تضاعف من كفاءة الطاقة، وتخفض التكلفة، وتأتى بمنتجات حديثة لأسواق جديدة، تقوم بكل ذلك بينما تعزز حمايتنا للبيئة. وسوف تمدنا البحوث الأساسية الجارية اليوم فى جميع مجالات الحفز بمصدر لمثل هذه الاختراعات الخلاقة. وسوف تنتج أيضا علماء شبان يعملون فى صدارة المعارف بأحدث ماتم التوصل اليه من المهارات الآلية التى نحتاجها لنتعرف على الفرص الخصبة ونستغلها.

Chemical & Engineering News

"Stereospecific Routes to Silyl Enol Ethers" by S. Stinson (C.& E.N. staff), vol. 63, p. 22, July 15, 1985.

"New Dow Acrylate Ester Processes Derive From C_1 Efforts" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 25-26, Feb. 4, 1985.

"Rice University Chemists Study Reactivity on Metal Clusters" (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 51-52, Jan. 21, 1985.

"Catalysts Selectively Activate C-H, C-C Bonds" (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 53-54, Jan. 14, 1985.

"Organic Electrosynthesis" by R. Jannso, vol. 62, pp. 43-58, Nov. 19, 1984.

"Flame Synthesis of Fine Particles" by G.D. Ulrich, vol. 62, pp. 22-30, Aug. 6, 1984.

"Low-Severity Route to Acrylic Acid Developed" (C.& E.N. staff), vol. 62, p. 32, Apr. 30, 1984.

"Dow Continues Fischer-Tropsch Development" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 24-25, Mar. 5, 1984.

"Chemists Detail Catalysis Work with C_1 Systems" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 21-22, Feb. 27, 1984.

"Surface Modification Gives Selectivity to Poisoned Catalysts" (C.& E.N. staff), vol. 61, pp. 24-25, Sept. 5, 1983.

"Aluminophosphates Broaden Shape Selective Catalyst Types" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 61, pp. 36-37, June 20, 1983.

"Shape Selectivity Key to Designed Catalysts" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 60, pp. 9-15, Dec. 13, 1982.

"Metal Clusters: Bridges Between Molecular and Solid State Chemistry" by E.L. Muetterties, vol. 60, pp. 28-39, Aug. 30, 1982.

Science

"Enhanced Ethylene and Ethane Production With Free-Radical Cracking Catalysts" by J.H. Kolts and G.A. Delger, vol. 232, pp. 744-746, May, 9, 1986.

"The Zeolite Cage Structure" by J.M. Newsom, vol. 231, pp. 1093-1099, Mar. 7, 1986.

قلب يمده الليثيوم بالطاقة

A Lithium - Powered Heart

الميقاع [ضابطة النبض] هو أحد معجزات العلم الحديثة التى تنظم ضربـات القلب، والتـى يعتبرها الكثير منا أحد المسلمات، ولكن الشخص الذى يمتلك واحدا منها لا يعتبرها كذلك. وتعمل هذه المنظمـات [لضربـات القلب] بقوى بطارية كهربية، والمتطلبات المتوقعة من هذه البطاريات الصغيرة جدا ـ التى تنتج الطاقة ـ هائلة، فعليها أن تبدأ تشغيل الأجهزة الإنسانية كل صباح بدون إخفاق، بينما تعمل الأضواء الإنسانية، وكذلك الراديـو الإنسانى طوال الوقت. ومازال الكثير، والكثير من الناس يضيفون سنوات مليئة بالصحة إلـى أعمـارهم وهـم يراهنون بثقة على التفاعلات الكيميائية التى تحدث فى تلك البطاريات، لتخلق ـ يوما بعد يوم ـ التيـار الكهربـى الذى يضبط ضربات قلوبهم.

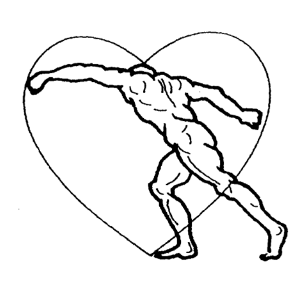
وحيث أن هذه البطاريات لابد وأن تزرع فى جسم آدمى، فإن لها متطلبات خاصة. فلابـد أن تكـون مدثـرة، لاتسمح بالتسرب، ولها عمر طويل، وأن يكون وزنها أقل ما يمكن، كما يجب أن تكون ـ بالطبع ـ غير سـامة. وكان عمر البطاريات البدائية التـى اسـتخدمت فـى الميقاعـات سـنتين فقـط ، ومـن ثـم كـانت العمليـات الدوريـة المطلوبة للتغيير تعنى خطرا إضافيا، وإجهادا للمريض.

ولقد بدأ الكيميائيون فى معالجة هذه المشكلة ، وكشفت جهود البحوث فى الكيمياء الكهربية النقاب عن فلز الليثيوم؛ أحد المكونات الواعدة بتوفير عمر أطول للبطاريات. ولسوء الحظ، فـإن الليثيـوم شـديد الفاعليـة، فهـو يحترق فى الهواء، ويتفاعل مـع المـاء لينتـج غـاز الهيدروجين القـابل للإشـتعال. وإذا كـان لابـد مـن استخدام الليثيوم، فإنه يصبح من الضرورى اكتشاف نظم تحلل كهربى (إلكتروليتية) جديدة، لامائية.

الإلكتروليتات هى مواد تذوب فى الماء لتكون محاليل موصلة للكهرباء، وعندما تذوب فهى تنتج الأيونات: أى الجسيمات الحاملة لشحنة كهربية. وتحمل حركة هذه الشحنات التيار الكهربى حين تطلـق كيميـاء البطاريـة طاقتها المخزونة. وتعتمد البطاريات التقليديـة التـى تستمد الطاقـة الكيميائيـة مـن الزنـك وأكسـيد الزئبـق علـى المحاليل المائية الموصلة، وعليه فقد تحددت المشكلة التى يتعين على الكيميائيين حلهـا: تصميم بطاريـة تعمـل بدون مـاء.

ولقد أدت البحوث المكثفة حول استخدام المذيبات والمواد الجديدة، فى البطاريات عالية الطاقة، طويلة العمر فىالنهاية إلى اكتشاف نظم تحلل كهربى (الكتروليتية) صلبة يمكن استخدامها مع فلز الليثيوم. والالكتروليت الموصل الصلب هو اليود، ومن هنا ولدت بطارية الليثيوم ـ اليود لتطبيقات الطب الحيوى. وتستخدم هذه البطاريات الثورية حاليا، ولها فترة حياة مدهشة، تبلغ عشر سنوات!! فالفوائد بالنسبة لهؤلاء الذين لابد أن يعتمدوا على ضابطات النبض لا تحصى.

وبطارية الليثيوم ـ اليود ليست نهاية المطاف. فهى تعتبر تطورا هائلا بالنسبة لسابقاتها، ولها فائدة عظيمة فى ضابطات النبض، إلا أن لها طاقة أقل مما يعد ملائما بالنسبة للاستخدامات الأخرى. وتلوح فى الأفق الحاجة إلى بطاريات جديدة لها قوة أعلى لاستخدامها فىالأعضاء الأخرى القابلة للزراعة؛ مثل الكلىالاصطناعية، والقلب الاصطناعى. إلا أن استمرار أبحاث الكيمياء الكهربية سوف تقدم ـ بلا شك ـ الحل. لقد نجحت فى الماضى، وسوف تنجح فى المستقبل.



٣ جـ : مزيد من الطاقة

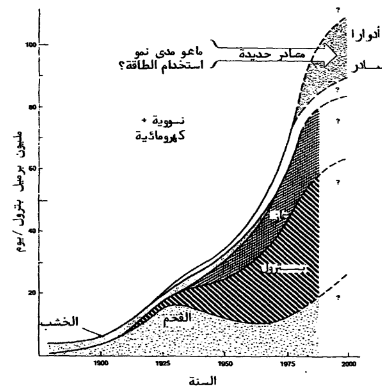
More Energy

يرتبط تطور الولايات المتحدة الأمريكية الاقتصادى بزيادة ماتستخدمه من طاقة. ولمدة ستة عقود، استمدت الثورة الصناعية وقودها من الفحم بالدرجة الأولى، ثم لحق استخدام الطاقة البترولية بالفحم فى عام ١٩٤٨. وفى خلال القرن العشرين تضاعف تعداد السكان ثلاث مرات بينما صاحبه فى نفس الوقت تضاعف استخدام الطاقة بكل صورها عشر مرات. وحين ننظر إلى الأمام، فإنه لايوجد شك فى أن ثروة الأمة، ومستوى معيشتها، سوف يرتبطان ارتباطا وثيقا باستمرار توفر الطاقة بكميات كبيرة.

ويعتمد نحو إثنان وتسعون فى المائة من استهلاك الولايات المتحدة الأمريكية للطاقة حاليا على الوقود الكيميائى. ونظرا لقلق المجتمع من الانشطار النووى كمصدر للطاقة ، فإن هذا الاعتماد على تقنيات الكيمياء سوف يستمر فى القرن العشرين. وفى الوقت نفسه، تؤكد كل التقديرات للاستخدام المستقبلى للطاقة الحاجة إلى ترشيد جميع مصادر الطاقة المتاحة لدينا وتطويرها. إن الحاجة لترشيد الطاقة ملحة لسببين - أولهما أن موارد البترول محدودة فى كوكبنا وسوف تنضب فى النهاية، ثانيهما أن رغبتنا فى حماية البيئة سوف تنتج عنها قيود أشد على تقنيات الطاقة الجديدة.

وسوف تلعب الكيمياء والهندسة الكيميائية أدوارا محورية عند تطويرنا لكل مصادر الطاقة التالية وبدائلها:-

* البترول
* زيت الصخور ، قطران الرمال
* الانشطار النووى
* الغاز الطبيعى
* الكتلة الحيويه
* الاندماج النووى
* الفحم ، الليجنيت ، الخث
* الشمس
* الترشيد



استخدام الولايات المتحدة الأمريكية للطاقة : هناك احتياج لمصادر جديدة

البترول Petroleum

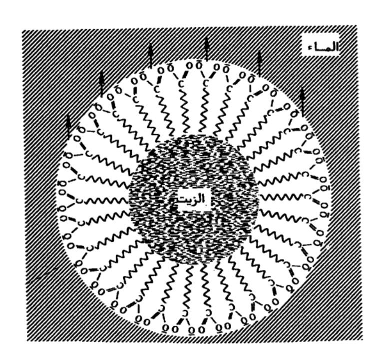
تزايد استخدام البترول بشدة فى العالم ، فلقد استخرج من باطن الأرض، مابين عامى ١٩٦٨ و١٩٧٨، بترولا يعادل ما استخرج فى المائة سنة وعشر السابقة على ذلك. وهناك عمليات كيميائية معقدة يلزم إجراؤها لتحويل الخام الطبيعى المنتج إلى أشكال كيماوية تلائم متطلبات المحركات الحديثة، عالية الضغط.

وتندرج فرص البحوث التى تشكل تحديا للكيميائيين، والمهندسين الكيميائيين، فى مجالات هامة مثل **الاستخلاص** (الحصول على مزيد من النفط من الرسوبيات المعروفة) **والتكرير** (تحويل النفط الخام إلى التكوين الكيميائى الأكثر فائدة) **والاحتراق** (الحصول على أقصى طاقة من الوقود المكرر)

الاستخلاص Recovery

يشير الاستخلاص إلى كمية النفط التى يمكن استخراجها فعلا من رسوبيات النفط المعروفة ، ولقد تم اكتشاف مايقرب من أربعة بليون برميل من النفط فى أنحاء العالم، ويوجد نحو ١٢٪ (إثنا عشر بالمائة) منها فى الولايات المتحدة الأمريكية. **إلا ان أغلب هذا النفط لايمكن استخلاصه بطرق الاستخلاص المعروفة حاليا. والاستخلاص فى المرحلة الأولى** - الذى يعتمد على الضغط الطبيعى - يستطيع عادة استخلاص ما لا يزيد عن ١٠ - ٣٠٪ (عشرة إلى ثلاثين بالمائة) من النفط من مستودعاته الطبيعية، وهى عبارة عن تركيب معقد من الصخور المسامية. أما **الاستخلاص فى المرحلة الثانية** - الذى يتم فيه حقن الماء، أو الغاز، أو البخار لدفع المزيد من النفط من الرسوبيات - فيمكن أن يرفع كفاءة الاستخلاص. ولكن مع ذلك، فإن ٣٥٪ خمسة وثلاثين فى المائة فقط من رسوبيات النفط المعروفة بالولايات المتحدة الأمريكيه يمكن تصنيفها كمصادر نفط يمكن استخلاصها. **ولقد تم استخلاص أكثر من ٨٠٪ (ثمانين فى المائة) بالفعل** من ذلك الجزء الممكن استخلاصه، وتم استهلاكه.

أما الاستخلاص فى المرحلة الثالثة فإنه يسعى وراء باقى هذا المورد القيم، فيتطلب كيمياء وطرقا جديدة. وهناك طريقتان من بين هذه الطرق تستخدم إحداهما منظفات (تسمى سطحيات surfactants)، وتستخدم الأخرى محاليل المتبلمرات لفصل قطرات النفط الصغيرة عن الماء المحيط بها. وإذا أمكن تحقيق المرحلة الثالثة للاستخلاص، فسوف يكون لها أهمية اقتصادية هائلة، فسوف تسمح لنا ببذل الثلاثمائه وخمسين بليون برميل من نفط الولايات المتحدة الأمريكية المتبقية التى اكتشفت من قبل، إلا أنها بعيدة حاليا عن المنال الاقتصادى.



مايسلات الغواسل حول نقاط النفط تحملها إلى السطح

التكــرير Refining

يكون النفط الخام ـ حين يضخ من بئر البترول ـ عبارة عن محلول سائل يحتوى فى أغلبه على هيدروكربونات. والجزء الأكبر منه مكون من مركبات تحتوى فقط على روابط أحادية؛ تسمى **ألكانات alkanes.** وأغلب الألكانات لها سلاسل كربون طويلة، إلا أن بعضها متشعب وبعضها حلقى. وتوجد نسبة أقل من الهيدروكربونات بها رابطة مزدوجة؛ تسمى **ألكينات alkenes.** كما توجد كذلك بعض الجزيئات التى تحتوى على حلقات بنزين؛ تسمى **الآروماتات Aromatics.** وتتراوح الأوزان الجزيئية بين تلك الخاصة بالغازات الطبيعية (الميثان CH_4، ١٦ ، والإيثان C_2H_6 ، ٣٠ ، والبروبان C_3H_8 ، ٤٤ ، والبيوتان C_4H_{10}، ٥٨)، صعودا حتى نصل إلى تلك الخاصة بالشموع (الشمع النموذجى له صيغة $C_{30}H_{62}$ ، ووزن جزيئى ٤٢٢).

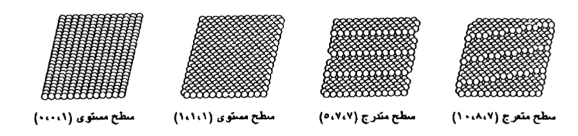
والهدف الأول من عملية التكرير هو استخلاص تلك الهيدروكربونات التطايرية، التى تحترق جيدا، والملائمة للاستخدام فى محرك السيارة من هذا السائل المعقد. ويعتبر الأوكتان C_8H_{18} ملائما، ولذلك فنحن "نعاير" [نقوم] الجازولينات على أساس "رقم الأوكتان" (مكافئ الأوكتان). أما بالنسبة للاشتعالية، فتحترق الألكانات المتشعبة والحلقية بسلاسة، وتعتبر الألكينات والأروماتيات جيدة فى هذا الصدد. بينما تفضى الألكانات الممتدة (الألكانات الاعتيادية) إلى الانفجار فى اسطوانة السيارة بدلا من احتراقها (مسببه " قرقعة "

السيارة [تصفيق السيارة]). ومن ثم فإن الهدف الثانى من عملية التكرير هو تحويل الجزيئات غير الملائمة إلى أنسب مدى للوزن الجزيئى، وأنسب قابلية للاشتعالية. وهنا تصبح الكيمياء متطورة.

تبدأ عملية تكرير خام النفط **بالتقطير**، حيث يتم فصل المكونات البترولية عن بعضها بعضا طبقا لدرجة الغليان الخاصة بكل منها. ويمكن حينئذ إزالة الكبريت لتحسين جودة المنتج، ويجب بعد ذلك تكسير الجزيئات الكبيرة إلى جزيئات أصغر، ذات درجة غليان أقل وذلك عن طريق **التكسير الحفزى Catalytic Cracking**، ويمكن بعد ذلك استخدام **تقويم حفزى Catalytic Reforming** لتغيير التراكيب الجزيئية إلى أشكال تحترق بدرجة أفضل (ذات رقم أكتان مرتفع)؛ فالتحفيز هو المفتاح.

الكيمياء على سطح حفزى

Chemistry on a Catalytic Surface

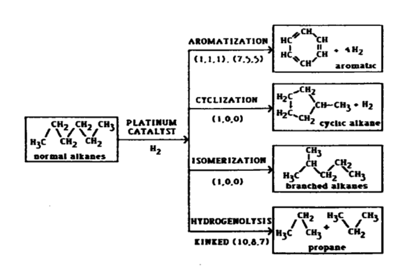


الكيمياء على سطح البلاتين تعتمد على السطح المعرض.

إن أفضل الحفازات البترولية هى عناصر غالية الثمن، ونادرة الوجود - مثل البلاتين والبلاديوم والروديوم والإيريديوم - وهى تعمل كحفازات فى الحالة الفلزية. ويمكن للبلورات الفلزية أن تظهر أسطحا متنوعة، ويعتمد ذلك على زاوية السطح بالنسبة لمحور البلورة الطبيعى. وتميل الأسطح الأكثر ثباتا إلى الإستواء والتراص المتقارب، بحيث تحاط كل ذرة على السطح بعدد كبير من أقرب الذرات المجاورة لها، وهذه هى الأسطح التى نراها فى طاولة مرصوص عليها برتقال بعناية فى المتاجر. وإذا نظرنا بعناية إلى تلك الطاولات، فإننا نستطيع أن نرى طرقا متنوعة لرص البرتقال. فقد تكون هناك درجات بارزة فى السطح مكونة أفاريز يبلغ اتساعها عدة برتقالات بحيث يعتمد اتساع السطح على ميل القفص. كذلك الأمر بالنسبة لسطح الفلز؛ فحين تكون هناك أفاريز بارزة على سطح الفلز، فإن الذرات الموجودة على حدود الإفريز تكون هى الأكثر تعرضا، ومن ثم فهى أكثر فاعلية مقارنة بذرات السطح المطمورة فى داخل الأفاريز المستوية.

وعلاوة على ذلك، فقد توجد تجعدات أو التواءات فى هذه الدرجات، أو قد يكون السطح "خشنا" لوجود فتحات ذات حجم ذرى بين أسطح الذرات، وسوف تظهر ذرات هذه المناطق ــ هى الأخرى ـ فاعلية خاصة نظرا لعدم إشباع مقدرتها على الترابط. وقد تكون هذه المواقع الخاصة حاسمة فى تحديد النشاط الحفزى لسطح الفلز. ولحسن الحظ فإنه يمكن الآن تحديد مثل هذه المناطق عديمة الانتظام فى السطح، والهامة كيميائيا، بواسطة التشتت الإلكترونى منخفض الطاقة (LEED) (أنظر الفصل الخامس ـ جـ).

يظهر تكرير البترول مدى أهمية تراكيب هذه الأسطح فى الحفز. فالبلاتين هو أحد أفضل الحفازات لإعادة تركيب الألكانات الهيدروكربونية فى أشكال لها خواص اشتعالية أجود (مثل رقم الأوكتان، والتطايرية). ولقد أصبح ممكنا الآن تحديد أى من أسطح الحفازات هى التى تعطى أقصى ما يمكن من المنتجات المطلوبة. وبالتالى، فإنه يمكن ـ باستخدام بلاتين حفاز فى وجود الهيدروجين ـ تحويل n ـ هكسان n-hexane، وهو ألكان ذو سلسلة ممتدة التركيب وله رقم أكتان منخفض، إلى أشكال ذات رقم أكتان أعلى؛ مثل البنزين والألكانات المتشعبة أو الحلقية. ونحن نعلم الآن أن تكوين البنزين يكون محبذا على سطح (١،١،١) مستو، أو على أسطح بها أفاريز بارزة ذات إتجاه (١،١،١) مثل (٧،٥،٥). وعلى النقيض، فإن تكون الألكانات المتشعبة أو الحلقية يكون محبذا على سطح (١،٠،٠) مستو، أو على أسطح متعرجة بها أفاريز(١،٠،٠) بارزة. وتميل الأسطح المتجعدة ـ مثل (١٠،٨،٧) ـ إلى إنتاج نواتج مرغوبة بدرجة أقل؛ مثل البروبان والإيثان. وبمعرفتنا لذلك، فإننا نستطيع البحث عن مادة كاشفة تقوم بالارتباط بصفة دائمة بهذه الأماكن الملتوية، وسدها (تسميمها) للتخلص من منتجاتها المرغوبة بدرجة أقل.



الأسطح المختلفة تفضل منتجات مختلفة

أنك تستفيد من هذا الفهم للحفز فى كل مرة تملأ فيها خزان سيارتك بالجازولين الأنسب لها. ويسرد جدول (٣ - جـ - ١) أربع عمليات حفزية هامة تم تقديمها حديثا خلال فترة حث فيها اهتمامنا بالبيئة الباحثين على تطوير جازولين مرتفع الأكتان خال من الرصاص، وكذلك تقليل المنتجات الجانبية الخطرة. بل تتزايد الحاجة اليوم إلى اكتشافات جديدة بينما نتجه إلى مصادر بترولية أقل جودة (تسمى المخزون) بها محتوى كبريتى أعلى، ولها أوزان جزئية أكبر (بترول الاسكا)، وتحتوى على شوائب تتداخل مع الحفازات (مثل الفناديوم والنيكل فى البترول فى مياه شواطىء كاليفورنيا).

جدول ٣ - جـ - ١ التحفيز غير المتجانس فى صناعة البترول

المخزون	الحفاز	الناتج	الاستخدام
زيوت C_{24}-C_{16}	الزيوليت مصافى جزيئية (سليكات الومينية)	C_9-C_7 الكانات والكينات	"التكسير" إلى وقود ذى أكتين مرتفع
C_7-C_9 هيدروكربونات غير متشعبة	بلاتين- رينيوم / بلاتين- إيريديوم	حلقيات ، وهيدرو- كربونات أخرى	"تعديل" إلى وقود ذى أكتين عالى
NO_2, NO, CO	بلاتين بلاديوم روديوم	N_2, CO_2	تنظيف عادم السيارات
CH_3OH	زيوليت مصفاه جزيئية (سيليكات الومينية)	C_9-C_7 هيدروكربونات متشعبة - حلقيات	إنتاج الجازولين

ومن المتوقع أن تختلف تقنيات التكرير المستقبلية بشكل كبير عن تلك المستخدمة الآن. وتمر تقنيات تنقية البترول حاليا بفترة تطور، حيث يتم مواءمة معامل التكرير لمخزون له جودة أقل. وقد تعتمد التطورات المستقبلية لإجراء العمليات المستهلكة للطاقة على اشتعالية المكونات المنخفضة من الهيدروجين وفحم الكوك من هذا المخزون منخفض الجودة. وقد تستخدم بعض الأجزاء المرغوبة بالدرجة الأقل من هذا المخزون وقودا لعمليات تكرير أخرى، أو لإنتاج متفاعلات أخرى مفيدة مثل الهيدروجين.

الاشتعال Combustion

تنفق الولايات المتحدة الأمريكية سنويا نحو ثلاثين بليون دولار (١٠٪ من ميزانيتها العامة) على مواد يتم حرقها كوقود. ولعله يبدو مضحكا أنه مازال هناك الكثير لنتعلمه عن كيمياء الاشتعال بالرغم من أنها واحدة من أقدم التقنيات التى عرفها الجنس البشرى، حيث يرجع تاريخها إلى اكتشاف النار. وتنشأ الحاجة إلى مزيد من المعرفة عن كيمياء الاشتعال من اعتمادنا المتزايد دائما على الاحتراق، وكذلك من التغيرات الحادثة فى تكوين وقودنا، والأهم من ذلك، من إدراكنا المفاجىء لتأثيرات الاشتعال فى البيئة وقلقنا منها. ولقد تعرف المجتمع، فى الأعوام الثلاثين الأخيرة، على الآثار الجانبية غير المرغوبة الناجمة عن الحرق غير المدروس لوقود الحفريات، وبدأ يجابهها. وتشمل هذه الآثار الجانبية الدخاب [الدخان الضبابى] المكون من أكاسيد النيتروجين، والمطر الحمضى الناتج من شوائب الكبريت، والداى أكسينات الناجمة عن الاحتراق غير الكامل للمركبات المكلورة، بالإضافة إلى مشكلة عويصة لدرجة يصعب التعامل معها، ألا وهى الأثر طويل المدى على المناخ الكونى لثانى أكسيد الكربون المتراكم.

THERMAL REACTIONS			COMBUSTION		
$C_2H_2 + M$	——	$C_2H + H + M$	$C_2H_2 + O_2$	——	$HCCO + OH$
$+ C_2H_2$	——	$C_4H_3 + H$		——	$CH_2CO + O$
$+ H + M$	——	$C_2H_3 + M$		——	$HCO + HCO$
$+ C_2H_3$	——	$C_4H_3 + H$	$+ O$	——	$CH_2 + CO$
$+ C_2H$	——	$C_4H_2 + H$		——	$HCCO + H$
			$+ OH + M$	——	$C_2H_2OH + M$

بعض تفاعلات الاستيلين الهامة فى احتراق الجازولين

وتعتبر عملية : الاحتراق نظام متزاوج بإحكام يشمل تدفق السوائل، وعمليات الانتشار، وانتقال الطاقة، والكيمياء الكيناتيكية [الحركية]، ويظهر هذا التعقيد فى لهب الأكسى أستيلين المضيىء، بل وفى لهب مشعل بنزن. ولقد أمكن فى الأعوام القليلة الأخيرة فقط - بعد ستين عاما من الدراسة المكثفة - وصف هذا اللهب المكون من الميثان - الهواء بشكل جيد بتفاصيل كيميائية وفيزيائية.

ولحسن الحظ، فإن مجال الكيمياء الحركية يقدم لنا حاليا أملا كبيرا، ويرجع هذا التفاؤل إلى وجود مجموعة كبيرة من تقنيات الأجهزة الجديدة الراقية التى تسمح لنا بفهم السلوكيات الكيميائية الأساسية أثناء حدوثها (أنظر الفصل الرابع - أ). وسوف يقوم المهندسون الكيميائيون بمتابعة هذه التطورات - عند تحققها - بسرعة مما يعنى احتراقا أكثر كفاءة وتلوثا بيئيا أقل. وكى نوضح أهمية هذه التطورات، فإن زيادة مقدارها خمسة فى المائة فقط فى الكفاءة التى نحرق بها الفحم، والبترول، والغاز سوف تعادل خمسة عشر بليون دولار سنويا لاقتصاد الولايات المتحدة الأمريكية، مضافا إليها قيمة يتعذر حسابها إذا قلل ذلك أيضا من المشاكل المتزايدة للدخان والمطر الحمضى.

الغاز الطبيعى Natural Gas

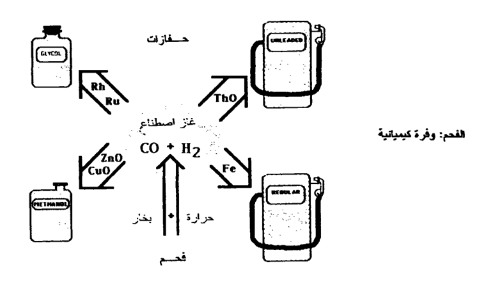
الغاز الطبيعى هو مزيج من الهيدروكربونات ذات الوزن الجزيئى المنخفض، وأغلبها من الميثان CH_4. ويحتوى الغاز الطبيعى النموذجى عادة – فى أمريكا الشمالية – على ما بين ستين إلى ثمانين فى المائة من الميثان (والباقى عبارة عن إيثان C_2H_6، وبروبان C_3H_8، وبيوتان C_4H_{10} بنسب متفاوتة). كما يحتوى الغاز على بعض شوائب تحتوى على الكبريت والنيتروجين، إلا أنه يمكن إزالتها لتعطى وقودا نظيف الاحتراق، ومخزونا كيميائيا عظيم الفائدة. ويمكن تحويل الإيثان والبروبان حفزيا إلى إثيلين C_2H_4، وبروبيلين C_3H_6، واستيلين C_2H_2، وكلها مواد خام قيمة لمنتجات يحتاجها مجتمعنا.

ويعتبر الغاز الطبيعى موردا هاما، حيث يمكن نقله بسهولة فى خطوط أنابيب، كما أن له استخدامات عديدة. ولقد تضاعفت تقريبا مساهمته فى استخدامات طاقة الولايات المتحدة الأمريكية منذ عام ١٩٦٠. ويعادل احتياطى الغاز الطبيعى فى الولايات المتحدة الأمريكية احتياطيها من البترول تقريبا، بل يكاد يكون أكبر. إلا أنه - مثله مثل البترول - يوجد قدر محدود من الغاز الطبيعى على مستوى العالم وفى أمريكا، وسوف يبلغ إنتاجه الذروة بدون شك بعد عقد أو عقدين من الآن.

الفحـم Coal

الفحم هو أكثر مصادر الطاقة الناجمة من وقود الحفريات وفرة، وتشير التقديرات إلى أن الإمدادات التى يمكن استخلاصها عالميا من الفحم تزيد ما بين عشرين إلى أربعين مـرة عن البترول الخـام. بل أن التناقض أكثر حده فى الولايات المتحدة الأمريكية، حيث تشير التقديرات إلى توفر الفحم بمـا يفوق البترول الخـام فيمـا بين خمسين إلى مائة مرة . ولايوجد شك فى أن الاعتماد على الفحـم يجب أن يزيد خـلال العقدين أو العقود الثلاثة القادمة حين تستنفد احتياطيات البترول. ولحسن الحظ، فإن وعينا بذلك يعطينا الوقت لإجراء البحـوث الأساسية المطلوبة لاستخدام هذا المصدر القيم بكفاءة ونظافة.

وتجدر الإشارة ـ أيضا ـ إلى أن البترول ليس وقودا فقط، بل هو يمدنا أيضا بكثير من الكيماويات الهامـة النقية، والثروة الكيماوية المخزونة. وفى الحقيقـة، فإن البعض يتبنى الرأى بأن البترول مصدر لكيماويات أخرى ويجب تصنيفه بأنه "قيم جدا لدرجة تستوجب عدم حرقه". وإذا أمكن تحويل الفحم اقتصاديا على نطاق واسع إلى وقود قابل للاشتعال، فإننا نكتسب البديل ويمكننا حينئذ توفير البترول للاستخدامات الأكثر أهميـة. ونستطيع التكهن مقدما ـ بأنه مع التطورات الخلاقة فى الكيمياء ـ سوف يمكن للفحم ذاته أن يمدنا بتنوعاته الخاصة من الثروة الكيميائية القيمة، متضمنا بعض الأنواع التى نحصل عليها الآن من البترول.



الفحم: وفرة كيميائية

الفحم هو صخرة كربونية تحتوى على أكسجين، وكبريت، ونيتروجين مترابطين كيميائيا، بالإضافة إلى كميات متباينة من المعادن والرطوبة. وهو يحتوى ـ كوقود ـ على قدر منخفض بشكل غير مرغوب فيه من الهيدروجين بالنسبة إلى الكربون (نسبته من H/C قريبة من الواحد، وهى تعادل تقريبا نصف تلك الموجودة

فى الجازولين) مما يجعله يحترق بكفاءة أقل. وحتى يكون للفحم استخدام أكثر تطورا من مجرد الاحتراق البسيط، فإن وزنه الجزيئى يجب أن يخفض، ولابد من إزالة الكبريت والنيتروجين والمعادن منه، كما يجب زيادة محتواه الهيدروجينى. ويمكن الوصول إلى هذه الأهداف إما من خلال عمليات تحول الفحم إلى منتجات سائلة يمكن تكريرها بعدئذ (التسييل المائى hydroliquefaction) ، أو بتحويل الفحم إلى شكل غازى يسمى "غاز الاصطناع Syn gas" (اختصارا "لغاز تخليق" "synthesis gas")، وهو خليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين.

وهناك احتمالات واعدة وهائلة لاستخدام غاز الاصطناع، إلا أن هذا الاستخدام ليس مجديا اقتصاديا حتى الآن. ويبين جدول ٣ ـ جـ ـ ٢ بعض الحفازات الفعالة مع غاز الاصطناع، والمنتجات الناجمة عنها، والاستخدامات المفيدة لهذه المنتجات.

إن تفاصيل التحويل الحفزى لأول أكسيد الكربون CO والهيدروجين H2 إلى مركبات معينة مرغوبة تمثل مجالا نشطا للبحوث. وتعتبر استخدامات عمليات الإسالة واعدة بنفس القدر، وسوف يكون المزيد من الأبحاث فى هذا المجال مثمرا بشكل واضح.

ولقد برزت أهمية الأشياء التى يمكن تعلمها من البحوث حول نوعى تحويل الفحم بشكل مدهش خلال الحرب العالمية الثانية. فاستطاعت ألمانيا ـ التى حرمت من الحصول على البترول بسهولة ـ إنتاج ٥٨٥,٠٠٠ (خمسمائة وخمسة وثمانين ألف) طن من وقود هيدروكربونى من الفحم. ولقد تم الحصول على جزء ضخم من هذا الوقود من خلال التحول الغازى بالاشتراك مع حفازات الكوبالت (كيمياء فيشر ـ ترويش)؛ بينما أنتج الجزء الأكبر منه من خلال الإسالة الحفزية. وفى الوقت الحالى تنتج جمهورية جنوب أفريقيا أربعين فى المائة من احتياجاتها من الجازولين بطريقة مشابهة، وذلك بتحويل الفحم إلى ١,٧٥٠,٠٠٠ (مليون وسبعمائة وخمسين ألف) طن من الهيدروكربونات سنويا (باستخدام حفازات الحديد). ولقد بنيت مصانعها ومعامل تكريرها ـ فعليا ـ فوق رسوبيات فحم كبيرة، ويدخل الفحم المفاعلات الكيميائية من خلال سيور ناقلة صاعدة من المناجم. وعلى أية حال فإن هذه الأمثلة فريدة اقتصاديا، لأن الدول التى تنفذها قد حرمت من الحصول على البترول لأسباب سياسية.

النفط الحجرى ورمال القطران

Shale Oil and Tar Sands

الطفال [الحجر الرخو] هو نوع من صخور الرسوبيات، وهو مصدر رئيسى واعد للهيدروكربونات السائلة فى كلورادو، ويوتا، وايومنج [بأمريكا]. ويقدر حجم المخزون من الهيدروكربونات فى طفال [أحجار]

جدول ٣ ـ جـ ـ٢ : أنواع المحفزات المستخدمة لتحويل غاز التخليق إلى منتجات مفيدة

الحفاز $CO + H_2$ ---------> ناتج

الحفاز	الناتج	الفائدة
نيكل	ميثان، CH_4	وقود
نحاس/أكسيد الزنك/ أكسيد الومنيوم	الكحول المثيلى (ميثانول) CH_3OH	وقود-خلال حفازات الزيوليت، المخزون الكيمياتى
الحديد(أ)/ الكوبالت	سلاسل الهيدروكربونات المستقيمة $CH_3(CH_2)_nCH_3$ (n- صفر إلى ٣٠)	مخزون لمعامل تكرير البترول
موليبدنوم/كوبالت	كحول مختلط	رفع رقم الأكتين
متراكبات الروثينيوم (فى المحلول)	C_1 إلى C_3 مركبات مؤكسدة	مخزون كيمياتى (ثروة)
أكسيد الثوريوم	هيدروكربونات متشعبة ذات وزن جزيئى منخفض	وقود عالى الأكتين
متراكبات الروديوم (فى المحلول)	اثيلين جليكول	مخزون بولى استر

(أ) المحفز الذى تم اكتشافه بواسطة هانز فيشر وفرانز تروبش فى بداية العشرينات (١٩٢٠)

هذه الولايات الثلاث وحدها - بأربعة آلاف بليون برميل. وإذا أمكن استخلاص ثلث هذا المخزون الهائل فقط، فإنه سوف يعطينا وقودا يعادل - تقريبا - عشرة أمثال ماتم استخلاصه من آبار البترول الأمريكية حتى الآن. ولابد من تخطى المشاكل الجديدة المعقدة فى الكيمياء، والجيوكيمياء [الكيمياء الأرضية]، وهندسة البترول حتى يمكن الوصول إلى هذه الغاية.

ويحتوى الطفال - الذى يأتى من الرسوبيات البحرية القديمة للطين والحياة النباتية - على كميات متباينة من الكيروجين Kerogen ، وهوخليط من المتبلمرات العضوية غير القابلة للذوبان، بالإضافة إلى كميات صغيرة من البتيومين [القار]، وهو خليط من مركبات عضوية قابلة للذوبان فى البنزين. ولقد أثيرت أسئلة بيئية مستعصية تتعلق بمصادر المياه، واستصلاح الأرض عند تطوير روسبيات الطفال، إذ قد يعطى طن من الطفال ما بين عشرة إلى أربعين جالونا فقط من البترول الخام. ويحتوى زيت النفط الطفالى على نسبة عالية ومرغوبة من الهيدروجين إلى الكربون H/C - حوالى ٥ر١ - إلا أنه يحتوى أيضا على مركبات عضوية نيتروجينية وكبريتية غير مرغوب فيها، يجب إزالتها. كما يمكن أن تسبب مركبات الزرنيخ أيضا مشكلة خاصة.

وفى ولاية يوتا، وجد أن الرمال تحتوى على بترول كثيف وغليظ. وتوجد هذه الرسوبيات (التى يطلق عليها رمال القطران) بكميات تعادل خمسة وعشرين بليون برميل من البترول. ولابد من مجابهة مشاكل مشابهة لما تم مناقشته بالنسبة للنفط الحجرى، خاصة الجوانب البيئية. ونظرا لتأثير هذا المخزون من الطاقة المحتمل على البيئة، فإن استخدامه العملى قد يعتمد على مدى إمكانية إجراء المعالجة المطلوبة للتحولات الكيميائية المعقدة نوعا بينما هو فى باطن الأرض.

الكتلة الحيوية Biomass

يطلق فى الهواء كل عام - من خلال تفاعل البكتيريا التى تعمل بدون أكسجين - ما بين خمسمائة إلى ثمانمائة مليون طن من الميثان (مايعادل نحو ٤ - ٧ مليون برميل من زيت البترول بنسبة هيدروجين إلى الكربون H/C تساوى ٤ !!). وهذا التفاعل البكتيرى - والذى ينتج فى شكل غاز الميثان - يسمى التنفس اللاهوائى. إلا أن الإمكانية الواضحة لاستخدامات مثل هذه العمليات اللاهوائية لإنتاج الميثان مما يطلق عليه الكتلة الحيوية Biomass (المنتجات الزراعية الجانبية، القمامة، أو المخلفات العضوية الأخرى) معقدة نظرا لبطء العملية ولحساسيتها الشديدة لحمضية المحلول. ويمكن أن يوحى الفهم المفصل للآلية الكيميائية لإنتاج الميثان، وكذلك للكيمياء الحيوية للكائنات العضوية الدقيقة المتصلة بتلك العملية، بطرق للتغلب على تلك المشاكل. وفيما يتعلق بالآلية الكيميائية، فإنه يعتقد الآن أن اختزال ثانى أكسيد الكربون يحدث فى خطوات

متعاقبة تشمل الكترونين ومحفوزة إنزيميا. ويلعب النيكل دورا رئيسيا فى الإنزيم النشط، إلا أن تـأثيره المحدد غير معروف. وسوف تعيننا الأبحاث المتعلقة بكل من التخليق والنشاط الحفزى، للمركبـات الفلزية العضويـة، والإنزيمات الاصطناعية، والإنزيمات الطبيعية، على تقدير الفائدة الكامنة فى الكتلة الحيوية كمصـدر للوقـود الهيدروكربونى أو المخزون الكيميائى. وطبعا يوجد هناك اهتمام كبير بإنتـاج طاقـة مفيدة مـن القمامـة وميـاه الصرف ونفايات المصانع.

وأحد الجوانب الجذابة خصوصا للكتلة الحيوية ـ كمصدر وقود رئيسى ـ تتصل بكمية ثانى أكسيد الكربـون الموجود فى غلافنا الجوى. ونظرلأن ثانى أكسيد الكربون ، CO_2، غاز شفاف بالنسبة للضوء المرئـى ولكنـه يمتص الاشعة تحت الحمراء، و يـترك معظـم الإشـعاع الشمسـى العـادى يصـل إلـى الأرض، ولكنـه يعـترض الأشعة تحت الحمراء التى تنبعث من سطح الأرض البارد. ومن ثم فإن ثانى أكسيد الكربـون "يحبس" الطاقـة الشمسية فيؤدى إلى تدفئة المجال الجوى (تأثير "الدفيئة "[الصوبة الزجاجية]). والمشكلة التـى نجابهـا هـى أن القياسات تشير منذ بداية هذا القرن إلى أن كمية ثانى أكسيد الكربون تتزايد فى الجو، مما يثير القلق بـأن يـأتى وقت ترتفع فيه درجة حرارة الجو إلى حد كاف لإذابة قمم الثلج فى القطبين، وأن تغمر المياه المناطق الساحلية فى كل أنحاء العالم (قد يكفى متوسط ارتفاع عالمى لدرجة الحرارة يصـل إلـى خمـس درجـات سلسيوس فقـط لإحداث ذلك).

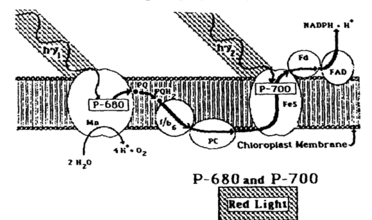
ومن المحتمل أن تكون أغلب الزيادة فى ثانى أكسيد الكربـون الموجـود فـى الجـو فـى خـلال الستين عامـا الأخيرة قد نتجت من إحتراق وقود الحفريات. وحتى نوقف هذا الاتجـاه، يجـب علينـا أن نبحـث عـن مصـادر طاقة جديدة لا تولد ثانى أكسيد الكربون؛ والطاقة الشمسية هى أحد هذه البدائل. وما لا يعرفـه الكثـيرون علـى أية حال، هو أن الكتلة الحيوية الجديدة عبارة عن استخدام مستمر للطاقة الشمسية لا يضيف إلـى مشـكلة ثـانى أكسيد الكربون. فبينما ينتج احتراق الكتلة الحيوية الجديدة ثانى أكسيد الكربون، إلا أن محتواها الكربونى قد تـم حديثا الحصول عليه بالكامل من خزان ثانى أكسيد الكربون الجـوى خـلال نمـو الكتلـة الحيويـة. وبالتـالى فإنـه لايوجد تغيير نهائي فى موازنة ثانى أكسيد الكربون.

وكما ذكرنا من قبل، فإنه يمكن تطبيق هذا المفهوم المرغوب فقـط حيـن يكتشـف البـاحثون طرقـا كيميائيـة اقتصادية لتحويل كميات هائلة من الكتلـة الحيويـة إلـى مـواد قابلـة للاشتعال. وعـلاوة علـى ذلـك، فـإن هنـاك مقايضات يجب وضعها فى الإعتبار، مثل الحاجة إلى تحويل أراض زراعية من إنتاج الغذاء إلـى إنتـاج كتلـة حيوية. ومع التوقعات المأمولة من خلال الهندسة الجينية، فإنه حتى هذا التنـاقض قد يتضـائل أو يتلاشـى، إذ يمكن العمل على إنتاج الغذاء والكتلة الحيوية المولدة للطاقة بواسطة نفس النبات. ولعلنا نستطيع كذلك أن نتعلم

كيفية هندسة نباتات جينيا بحيث تعمل على معادلة أى ارتفاع فى ثانى أكسيد الكربون فى الجو عن طريق النمو بكفاءة أعلى حين ترتفع نسبة ثانى أكسيد الكربون.

الطاقة الشمسية Solar Energy

أهم العمليات الطبيعية التى تستخدم الطاقة الشمسية إلى حد بعيد هى التخليق الضوئى [التمثيل الضوئى]، وهى العملية التى تقوم من خلالها النباتات الخضراء باستخدام طاقة ضوء الشمس لتصنيع مركبات (الكربون) العضوية من ثانى أكسيد الكربون والماء، مع الإنتاج المتزامن للأكسجين الجزيئى. وإذا أمكن إعادة هذه العملية فى المختبر، فمن الواضح أن ذلك سيعد إنتصارا عظيما له تداعيات هائلة. وعلى الرغم من التقدم الكبير فى فهم التخليق الضوئى، إلا أننا مازلنا بعيدين عن تحقيق هذا الهدف.



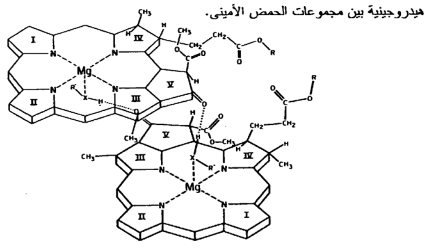
المنظومة الضوئية ـ صبغات الكلوروفيل تمتص فوتونين من الضوء الأحمر لتمد التخليق الضوئى بالطاقة

ويتركز نحو ثلثا الطاقة المشعة من الطيف الشمسى ـ التى تحث التخليق الضوئى ـ فى المجال الطيفى الأحمر، ومجال الاشعة تحت الحمراء القريبة [من مجال الأشعة المرئية]. ويعتبر فهم الطريقة التى تقوم فيها الطبيعة بتنفيذ الكيمياء الضوئية بهذه الفوتونات المنخفضة الطاقة، هى أحد المفاتيح لفهم (ومحاكاة) التخليق الضوئى، وفى التفسيرات الشائعة، فإن طاقة فوتون واحد فى مدى الإشعاع تحت الأحمر القريب [من مجال الأشعة المرئية] تفجر سلسلة تفاعلات نقل الإلكترون (خطوات الأكسدة والاختزال). وتستهلك كل من هذه الخطوات بعضا من الطاقة الممتصة بينما يخزن جزء ضئيل من الطاقة من خلال إنتاج أدينوسين ثلاثى الفوسفات Adenosine triphosphate (ATP. وتكون الكيمياء مهيأة بعد ذلك لامتصاص فوتون آخر فى مجال الأشعة تحت الحمراء لينتج مزيدا من أدينوسين ثلاثى الفوسفات ATP ، وليبدأ فى اختزال ثانى أكسيد الكربون الموجود فى الهواء الجوى. ويعطى هذا التسلسل للأحداث المواد الخام التى يستخدمها المصنع الخلوى لتصنيع

منتجات كربوهيدراتية لها طاقة عالية. ويعمل هذا المصنع بالطاقة الشمسية التى اختزنت فى الأدينوسين ثلاثى الفوسفات ATP.

ولذلك فإن التخليق الضوئى الطبيعى يتم تزويده بالطاقة والضوء فى المجال تحت الأحمر القريب من خلال إنتاج مواد وسيطة مخزنة للطاقة ذات عمر طويل بما يكفى لانتظار وصول فوتون آخر فى مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة. ويقف الفوتون الثانى "على أكتاف" الأول، حتى تصبح طاقتهما المجتمعة كافية لصنع الروابط الكيمياتية لجزيئات النبات أو تكسيرها. وتقع العديد من الخطوات فى هذا التتابع فى أقل من جزء من المليون من الثانية، بمعدلات كانت تعتبر - منذ خمسة عشر عاما فقط - سريعة لدرجة يستحيل قياسها. ولدينا الآن تقنيات ليزر البيكوثانية، ورنين الإلكترون المغزلى فى النانوثانية، التى نستطيع بواسطتهما سبر أغوار كل تفاعل متتابع على مقياس زمنه المميز الخاص به. نحن إذا فى فترة تقدم سريع فى توضيح كيمياء عملية التخليق الضوئى.

يكشف هذا النوع من الدراسات الطيفية أن التخليق الضوئى عملية معقدة تستلزم التفاعل التعاونى لجزيئات كلوروفيل عديدة. ولقد تم سبر أغوار الترتيب المتراص لجزيئات الكلوروفيل المتجاورة بدقة بواسطة طيف الأشعة السينية، وبواسطة الرنين النووى المغناطيسى (NMR) للبروتون، ولذرة الكربون ١٣. وأظهرت تجارب الرنين الإلكترونى المغزلى أنه يتم قذف إلكترون، أو انتقاله بسرعة من الكلوروفيل، بعد فترة وجيزة من امتصاص الضوء خلال نانوثوان (بضعة أجزاء من الألف مليون من الثانية)، ويترك ذلك إلكترونا [منفردا] غير مزدوج ليصبح مشتركا بين جزيئين من الكلوروفيل. ولقد أدت هذه الملاحظة إلى فكرة أن مركز التفاعل الضوئى هو زوج من حلقتى كلوروفيل متوازيتين متماسكتين بشكل متقارب بواسطة رابطة هيدروجينية بين مجموعات الحمض الأمينى.



الكلوروفيل هندسة التراص تؤثر فى وظيفته

هناك اتجاه واعد آخر لاستخدام الطاقة الشمسية، وهو تحويل ضوء الشمس مباشرة إلى طاقة كهربية أو كيميائية بمعاونة أجهزة كهروكيميائية. ولقد قربتنا التطورات الحديثة فى الكيمياء الكهربية من هذا الهدف. ففى الخلية الضوئية الكهروكيميائية، يكون أحد الأقطاب أو كلاهما، مصنوعا من أشباه موصلات تمتص الضوء. وينتج عن امتصاص الضوء كيمياء أكسدة واختزال عند السطح الفاصل بين القطب والمحلول الإلكتروليتى، ويسرى بالتالى تيار كهربى فى الدائرة الخارجية. والبديل لذلك، أنه يمكن الحصول ـ بتحكم مناسب ـ على نواتج نهائية لكيمياء الأكسدة والاختزال عبارة عن هيدروجين وأكسجين. ولقد أدى تحديد الديناميكا الحرارية، وكذلك حركية الكيمياء للعمليات المستحثه بالضوء عند الأسطح الفاصلة ـ خلال العقد الماضى ـ إلى رفع كفاءة التحويل من الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية بمقدار عشرة أضعاف (من ١٪ إلى أكثر من ١٠٪). ولقد كان تطوير الأغشية الرقيقة شبه الموصلة، عديدة البلورات ـ ذات كفاءات التحويل العالية، لتحل محل البلورات الأحادية المرتفعة الثمن المستخدمة حاليا، إنجازا هاما آخر. فقد تحققت ـ على سبيل المثال ـ كفاءات تقترب من ١٠٪ باستخدام رقائق من الكادميوم ـ سلينيوم ـ تيليريوم.

الطاقة النووية Nuclear Energy

فى نفس الوقت الذى أعطانا فيه الفيزيائيون والكيميائيون القنبلة الذرية، فإنهم جعلوا الطاقة الذرية فى متناول أيدينا، وهى مصدر جديد للطاقة ذو قدرة غير محدودة على ما يبدو. إلا أن دور الطاقة النووية فى مستقبل طاقة الإنسان محفوف ببعض الأخطار على المدى الطويل التى يصعب تقييمها. ولقد أظهر حادث تشرنوبل بوضوح ضرورة الحذر. وأيا كان الطريق الذى يختاره المجتمع فى نهاية الأمر، فإنه سيعتمد بشدة على براعة الكيميائيين والمهندسين الكيميائين لتقليل هذه الأخطار.

وفى الحقيقة، فإن البحوث الكيميائية ضرورية فعليا لجميع أطوار توليد الطاقة النووية، وكذلك فى طريقة إدارة النفايات المشعة لاحقا. ففى البداية تلعب الجيوكيمياء دورا مرشدا فى تحديد مكان رسوبيات خام اليورانيوم. وبعدئذ، يصبح الفصل الكيميائى ذا أهمية فى دورة الوقود النووى ـ بداية من مراحل التركيز فى طاحونة اليورانيوم، مرورا بتصنيع وقود المفاعل، وحتى عمليات إعادة معالجة عناصر الوقود من المفاعلات النووية بطرق التحكم عن بعد المتطورة آليا. وفى هذه الخطوة الأخيرة معان إضافية مثيرة للجدل. فبينما يطرح استخراج البلوتونيوم من نواتج الانقسام نموذجا جذابا "للتدوير" فى استخدام الطاقة النووية، إلا أنه أيضا يجعل البلوتونيوم الذى يمكن أن تصنع منه الأسلحة الذرية فى متناول اليد بشكل أكبر.

وتعتمد إدارة النفايات المشعة ـ إلى حد كبير أيضا ـ على الكيمياء والجيوكيمياء، فإذا كان لابد من تخزين هذه النفايات فى باطن الأرض، فيتحتم أن نجد مواقع أرضية ثابتة بشكل ملائم بحيث لاتنتشر منها المواد

الخطرة، ويجب أن نطور طرق فصل أكثر كفاءة للعناصر المشعة الخطيرة على وجه الخصوص (مثل الأكتينيدات التى تشكل الخطر الصحى الرئيسى بعد عدة مئات من السنين) ، كما لابد وأن نفهم تماما الجيوكيمياء الخاصة بالمواقع الممكنة لتخزين النفايات. وإذا استخدمت خزانات مؤقتة، يمكن استرجاعها، فإن المشكلة تتحول إلى احتمال تآكل هذه الخزانات وضعفها تحت تأثير الإشعاع المكثف. ويلى ذلك ضرورة أن تكون تقنياتنا التحليلية أكثر حساسية لاستخدامات متعددة، تمتد من استكشاف رسوبيات اليورانيوم الجديدة إلى مراقبة البيئة، بحيث تسمح حساسيتها بالكشف عن المشاكل المحتمل حدوثها قبل أن يتكشف الخطر الحقيقى. وفى النهاية، يجب أن نوسع مداركنا لنفهم الكيمياء غير المألوفة التى تصاحب حوادث المفاعلات المأساوية، ولابد أن يكون لدينا تقديرات مفيدة لمعدلات التسرب لنواتج الانشطار من سيراميك متحلل فى وجود ضغط عال (حتى ١٥٠ ضغط جوى) ،وبخار ماء عالى الحرارة(حتى ٣,٠٠٠ درجة مطلقة/كلفن)، ومجال إشعاع مكثف.

واستخدام المفاعلات النووية فى توليد الطاقة هو - بصراحة - موضوع مثير للجدل ومشحون بالعواطف. بيد أن الموقف العلمى يجب أن يفهم تماما حتى يمكن تقرير الاختيارات السياسية المناسبة من بين بدائل محددة ومدروسة جيدا. ولابد أن نتذكر أيضا، أن استخدام الطاقة النووية هو موضوع عالمى. وقد تؤثر القرارات التى تتخذها الولايات المتحدة الأمريكية حول مستقبلها النووى فى سياسات حكومات أخرى، إلا أنها لا تحدد هذه السياسات. وبصراحة ، فليس من الحكمة أن تتوقف الجهود البحثية التى سوف تحدد هذه البدائل بشكل أكثر وضوحا.

طاقة الاندماج Fusion Energy

الاندماج النووى عملية تتحد فيها نواتان أو "تنصهران معا" لتكوين نواة أكبر. وأحد الأمثلة هو اتحاد نواة ذرة الديوتيريوم والتريتيوم لتكوين نواة الهليوم (مع طرد نيترون). ونواة الهليوم الناتجة أكثر ثباتا بكثير من نظائر الهيدروجين المتفاعلة، على الرغم من عدم معرفتنا سبب ذلك بوضوح. وتنطلق طاقة هائلة نتيجة لهذا الاندماج – أكثر من ١٠ مليون كيلو سعر حرارى – من كل جرام من الهيليوم يتم تكوينه. ولذلك، فإن الاندماج النووى ينافس الانشطار النووى كمصدر مستقبلى للطاقة، ولكنه لاينتج هذا الكم الهائل من نواتج الانشطار النووى التى تمثل المشكلة المزعجة من النفايات المشعة. ونحن نعلم أن طاقة الاندماج يمكن أن تتحقق حيث أن نفس هذا المبدأ يستخدم فى القنبلة الهيدروجينية.

ولقد كرست جهود بحثية كثيرة فى الربع الأخير من هذا القرن لتطوير الاندماج النووى (الاستثمار الفيدرالى لعام ١٩٨٥ تجاوز أربعمائة مليون دولار). وتكمن الصعوبة فى حاجتنا إلى إيجاد "عود ثقاب"

مناسب لإشعال هذه النيران النووية. فيتعين على هذا العود من الثقاب أن يرفع درجة حرارة الوقود إلى حوالى ألف مليون درجة قبل أن يشتعل. وتستخدم قنبلة انشطار نووى عادية كعود ثقاب"لإشعال" قنبلة هيدروجينية، إلا أنه يصعب اعتبار ذلك أداة عملية تصلح للاستخدام فى محطة توليد الطاقة المجاورة. وحتى إذا نحينا جانبا مسألة أى نوع من الثقاب نستخدم (هناك اقتراح باستخدام شعاع ليزر كيميائى!)، فلا بد أن نفكر فى مشكلة الحاوية! فمن أى شيىء يمكن أن يصنع فرن صالح لطهى الأشياء عند درجة حرارة ٩١٠ درجة؟ بينما تتعرض جدرانه إلى مثل هذه الحرارة الشمسية، وأشعة فوق بنفسجية مكثفة، وتصادمات بالنيترونات والأيونات الكيميائية.

ولقد بدأت دراسات المواد التى قد تصلح مكونات للمفاعل النووى بالجوامد المغطاه المقاومة لدرجات الحرارة (المواد المقاومة للصهر [المواد الحرارية] والمواد السيراميكية). وعلى كل حال فمازال هناك الكثير لنتعلمه عن التغيرات الكيميائية التى سوف تحدث على سطح مكونات المفاعل التى تعرضت للغازات مرتفعة الحرارة (والتى يطلق عليها "بلازما")٠ ورغم أنه ليس من المؤكد بعد عما إذا كان الاندماج النووى المسيطر عليه سيصبح عمليا فى يوم من الأيام، فإنه من الواضح أن التطبيقات اليومية سوف تتطلب فتوحات كيميائية هامة فى تطوير مواد الحرارة العالية.

الخلاصة Conclusion

لايوجد شيىء أكثر حسما لصحة مجتمعنا التكنولوجى على المدى الطويل من إمدادنا المستمر بمصادر وفيرة ونظيفة من الطاقة. وحين نحاول النظر قدما لهذه الاحتياجات، فلابد وأن نواجه هذه التوقعات التى تتحدانا فى العقود الثلاثه القادمة.

* إن استهلاك الولايات المتحدة الأمريكية السنوى للطاقة ـ بحلول عام ٢٠٠٠ ـ من المحتمل أن يفوق ماكان يستهلك فى منتصف الثمانينات بنحو ٢٠ – ٥٠٪ (عشرين إلى خمسين بالمائة).

* إن الزيادة فى استخدام الطاقة النووية خلال العقود الثلاثة القادمة، سوف تحدها بشدة قلاقل اجتماعية ظهرت دلائلها فعلا.

* إن الزيادة الإضافية فى الطاقة الهيدروكهربية لها حدود طبيعية، وهى تتعارض مع الرغبة الواسعة الانتشار فى إحداث الحد الآدنى من التغير البيئى.

* لا يتصور ـ حتى أشد المتفائلين بالنسبة للاندماج النووى ـ أنه سوف يمدنا بجزء كبير من استخدامات طاقتنا قبل ردح من القرن الحادى والعشرين.

* لابد وأن ينخفض الاعتماد على خامات البترول عالية الجودة، ورسوبيات الفحم عالية الجودة نظرا لنضوب الاحتياطى العالمى منها، بينما الحصول على خام النفط الأجنبى مقيد بتطورات سياسية لا نستطيع التحكم فيها.

وتؤكد هذه التوقعات الكئيبة الحاجة إلى توسيع قاعدة المعرفة التى يمكن أن تبنى عليها تقنيات جديدة للطاقة. وتوفر المنظومات الكيميائية والكهروكيميائية بعضا من أكثر الوسائل إحكاما وكفاءة فى تخزين الطاقة. ونستطيع التكهن بثقة أن الوقود الكيميائى منخفض الجودة ـ مثل الفحم الذى يحتوى على نسبة عالية من الكبريت، والزيت الحجرى ورمال القطران، وفحم المستنقعات، الليجنيت [الخشب المعدنى]، والكتلة الحيوية ـ سيكون فى مقدمة مصادر الطاقة الجديدة. ولايوجد لأى من هذه البدائل ـ حتى الآن ـ التقنيات التى تستطيع أن تحقق بتكلفة اقتصادية المتطلب الصارم بتجنب التلوث البيئى. ولابد من مواجهة تحديات كيميائية هائلة ـ من أجل تطوير حفازات جديدة، وعمليات جديدة، ووقود جديد، وطرق استخلاص جديدة، وظروف اشتعال أكثر كفاءة، وتحكم أفضل فى عمليات الانبعاث، ومراقبة أدق للبيئة، وغير ذلك الكثير. ويجب تطوير الكتلة الحيوية بما يؤدى إلى تقليل كمية وقود الحفريات المحترق، مما يساعد على كبح معدل الزيادة فى ثانى أكسيد الكربون الجوى. ويجب إجراء أبحاث مستفيضة حول الطاقة الشمسية مع تطبيق نتائجها. ولابد كذلك من تطوير تقنيات التخليق الضوئى الاصطناعية والتقنيات الكهروحفزية التى تتجنب الاحتراق تماما، وذلك عن طريق تحويل الطاقة الضوئية مباشرة إلى طاقة كيميائية أو كهربية. ولحسن الحظ ، فإن الكيمياء مستعدة لتستجيب لهذه التحديات.

Chemical & Engineering News

"Photovoltaic Cells" by K. Zweibel, vol. 64, pp. 34-48, July 7, 1986.

"First Methanol-to-Gasoline Plant Nears Startup in New Zealand" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 39-41, Mar. 25, 1985.

"New Dow Acrylate Ester Processes Derive from C_1 Efforts" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 25-26, Feb. 4, 1985.

"Dow Develops Catalytic Method to Produce Higher Mixed Alcohols" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 29-30, Nov. 12, 1984.

"Surface Sites Defined on Synthesis Gas Catalysts" (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 38-39, Sept. 17, 1984.

"Chemical Microstructures of Electrodes" by L.R. Faulkner, vol. 62, pp. 28-42, Feb. 27, 1984.

"New Processes Upgrade Heavy Hydrocarbons" (C.& E.N. staff), vol. 61, pp. 43-44, Apr. 11, 1983.

"Two New Routes to Ethylene Glycol from Synthesis Gas" (C.& E.N. staff), vol. 61, pp. 41-42, Apr. 11, 1983.

Science

"Surface Functionalization of Electrodes with Molecular Reagents" by M.S. Wrighton, vol. 231, pp. 32-37, Jan. 3, 1986.

Scientific American

"Molecular Mechanisms of Photosynthesis" by D.C. Youvan and B.L. Marrs, vol. 256, pp. 42-48, June 1987.

"Materials for Energy Utilization" by R.S. Claasen and L.A. Girifalco, vol. 255, pp. 102-107, October 1986.

"Photonic Materials" by J.M. Rowell, vol. 255, pp. 146-157, October 1986.

Chem Matters

"Hydrogen and Helium" pp. 4-7, October 1985.

"Detergents" pp. 4-7, April 1985.

"Soap" pp. 4-7, February 1985.

"The Sun Worshippers" pp. 4-7, April 1984.

العصر الحجرى، العصر الحديدى، عصر المتبلمرات

Stone Age, Iron Age, Polymer Age

كان هناك زمن، يصنع فيه كل شيء ـ بداية من رؤوس السهام إلى الكراسى (المريحة) ذات المساند ـ من الحجارة، ومن المعالم الأخرى لتلك العصور الماضية السعيدة ، كانت الكهوف مكيفة الهواء، وقطع من لحم النمر الحاد الأسنان مشوية على الفحم (إذا أمسكت بالنمر بدلا من إمساكه بك). ولحسن الحظ، فقد انتهى هذا العصر حين اكتشف أحدهم كيفية تحويل أكسيد الحديد الى الحديد الفلزى باستخدام الفحم (الكربون) كعامل مختزل. ولقد حدث كل ذلك منذ عدة آلاف من السنين، ولذلك فإن رجل الكهف الكيميائى الذى يمتلك حقوق براءة الاختراع للعصر الحديدى لم يكن متعلما فى معهد ماستشوستس للتكنولوجيا (MIT)، أو جامعة شيكاغو. إلا أن هذا الاكتشاف الكيميائى غير طريقة معيشة الناس تغييرا جذريا، فقد أدى إلى الحصول على كافة الأنواع من المنتجات الجديدة، مثل السيوف، والمحاريث، وزنبرك المراتب الداخلى. هل تستطيع أن تتخيل كيف كان رد فعل هؤلاء الذين ينتمون إلى العصر الحجرى حين ارتدوا لأول مرة حلة الدروع، أو صعدوا أعلى برج إيفل، أو استقلوا القطار إلى شاتانوجا؟ – هيا، استعد لأن الكيميائيين قد بدأوها مرة ثانية. هذه المرة نحن على وشك الدخول إلى عصر المتبلمرات.

قد تعتقد أننا قد وصلنا هناك فعلا ، بقميصك المصنوع من البولى استر، وزجاجة اللبن المصنوعة من البولى إثيلين، وحقيبة الملابس المصنوعة من بولى كلوريد الفينيل. نحن نسير على سجاجيد من البولى بروبيلين، ونجلس على أثاث من البولى ستيرين، ونسير على إطارات من البولى أيزوبرين، ونغذى أجهزة الكومبيوتر بوجبة ثابتة من اسطوانات بولى اسيتات الفينيل المرنة. ولقد ازداد، فى الأربعين عاما الأخيرة فقط، حجم المتبلمرات المنتجة فى الولايات المتحدة الأمريكية مائة ضعف. وفاق حجمها منذ عام ١٩٨٠، حجم الحديد الذى ننتجه فعليا. لكن مازال فى انتظارنا ما هو أفضل.

قد تبدو مواد البناء التى بنينا بها جسورنا منذ ماقبل الجسر المؤدى إلى بروكلين، والسيارات منذ طراز T [ذات العجلات الثلاث] وكأنها الحصن الأخير للعصر الحديدى (التورية مقصودة). هل يجسر أحد أن يقترح أن المتبلمرات تستطيع المنافسة على هذه الأرض المقدسة؟ حسنا، ربما لا يوجد أحد باستثناء الكيميائيين. يدور

الآن حديث حول سيارة مصنوعة بالكامل من البلاستيك، وأنت بالفعل تطير فى طائرات شركات طيران تجارية بها أجزاء كبيرة من الهيكل مصنوعة من المتبلمرات المتراكبة؛ أحدها ـ بولى (ترفثال أميد البارا فينيلين) ـ له قوة شد أعلى قليلا من الحديد. ولكن المجال الذى يحقق فيه هذا المتبلمر رصيدا ناجحا حقا هو التطبيقات التى تكون فيها نسبة القوة إلى الوزن هامة للغاية، كما هو الحال فى الطائرات. إن هذا المتبلمر ـ حتى مع اسمه الثقيل ـ له نسبة قوة إلى الوزن تفوق الحديد ستة أضعاف! وحتى نقدر هذه الميزة، يجب أن تعرف أن خفض رطل واحد فى وزن هيكل طائرة يقلل فى وزنها عند الإقلاع عشرة أرطال (بحساب الوقود اللازم لرفع هذا الرطل، والوقود اللازم لرفع الوقود الزائد). ولاعجب أن يستخدم هذا المتبلمر، تحت الاسم التجارى كفلار KevlarR، لبناء أجزاء الذيل لأضخم الطائرات التجارية. عفوا ـ كما يستخدم فى صناعة الدروع الواقية من الرصاص، أيضا.

وماذا عن هذه السيارات المصنوعة بالكامل من البلاستيك؟ طبعا إن خفض الوزن هو اسم اللعبة فى محاولة بناء سيارة ذات كفاءة وقود عالية. وتوجد حاليا عصا تحويل مصنوعة من المتبلمرات المقواة بألياف صلبة، وهناك متراكبات مشابهة تستخدم فى يايات مصراع الباب [عفوا ـ هاهنا يأتى زمبرك المراتب مرة ثانية] ، وتحتوى حاليا السيارات الأمريكية على خمسمائة رطل من البلاستيك إذا حسبت أيضا المطاط، والدهانات، واللواصق، والمشحمات، والمفروشات.

ولكن ماذا عن المحرك والمنظومة الكهربية ؟ ماذا سنفعل مع هذه الأشياء فى هذه السيارة المتبلمرة بالكامل المزعومة؟ آه... أنا سعيد أنك سألت.



٣ ـ د ـ منتجات ومواد جديدة

New Products and Materials

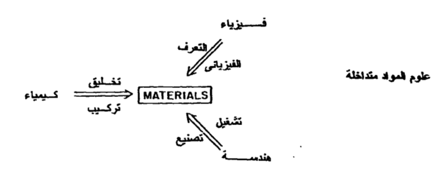
قاموس وبستر

مادة : اسم : هو ما يتركب منه الشيىء المادى.

كيمياء : اسم : العلم الذى يختص بالتركيب، والخواص، والتغيرات فى خواص المواد.

إن توقعات العالم لآفاق التقدم فى علوم الموادعالية، ماهى المادة؟ تعريف وبستر [قاموس مرجعى شهير] يشمل جميع المواد التى يمكن أن تصنع منها السيارات والطائرات، والجسور والمبانى، والأطباق والأبواب، ومظلات القفز وخراطيم الحديقة، والمعاطف وأجهزة الراديو، وسفن الفضاء ومواسير المجارى، والإطارات ودوائر الترانزستور، والنوافذ والحوائط، والقمصان والمفروشات والأحذية. ويمثل هذا المدى الهائل من التطبيقات سببا كافيا للآمال العظيمة لدى العلماء لإيجاد مواد جديدة، وطرق جديدة، لتفصيل خواص هذه المواد لتناسب احتياجاتنا المتغيرة والمتعددة.

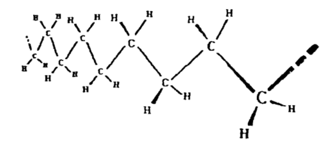
ومن الواضح أن الكيميائيين لهم دور هنا، لأن الكيمياء هى العلم المركزى لفهم مكونات المواد والتحكم فى مكوناتها، وتركيباتها، والأسلوب الذى تسلكه. وحين نصمم مادة لتوافق احتياجا معينا، فإن موهبة الكيميائى الخاصة فى التخليق والتحكم فى التكوين يمكن أن تلعب دورا جوهريا، ولايستبعد ذلك ـ بأية حال ـ دور التخصصات الأخرى. وحتى نوضح هذه النقطة، نحتاج أن نشير فقط إلى التقدم الملحوظ الذى حدث فى فيزياء الحالة الجامدة خلال العقود الثلاثة الأخيرة فى مجال تشخيص مواد أشباه الموصلات وتطويرها. وبناء على ذلك فإننا نستطيع الآن تصنيع آلات حاسبة رقيقة وتشكيلها على هيئة بطاقات الائتمان، وراديو جيب تحمله حين تذهب لممارسة رياضة العدو الوئيد. كما أمدتنا مجالات السيراميك والفلزات أيضا بمواد تسد احتياجات خاصة؛ بدءا من دروع الحرارة فى مكوك الفضاء وحتى رؤوس المكابس فى السيارات. وتوجد ـ بنفس الأهمية ـ إسهامات المهندسين فى تشكيل وتصنيع المنتجات التى نرغب فى استخدامها. وربما لا توجد جبهة علمية جديدة أكثر تداخلا بين تنوع العلوم مثل علوم المواد.



سوف يركز التحليل التالى على الفرص الخصبة المتاحة للكيميائيين لتحقيق الإنجازات فى علوم المواد لتفيدنا جميعا. إلا أن تحقيق هذه الفرص سوف يتوقف على التفاعل التعاونى مع علماء آخرين فى مجتمع علوم المواد.

البلاستيك والمتبلمرات Plastics and Polymers

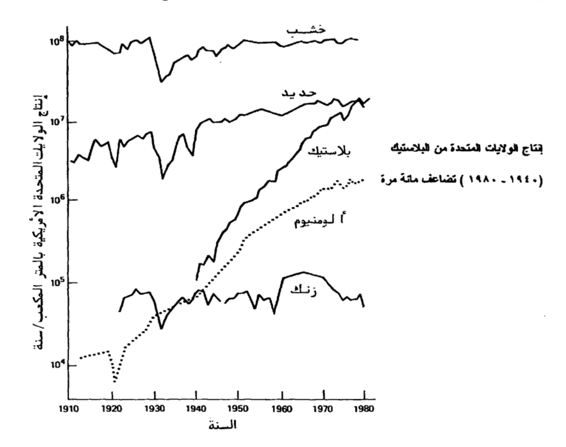
نجد موادا متبلمرة طبيعية حولنا فى كل مكان - فى البروتينات والسليولوز على سبيل المثال. والمتبلمرات هى جزيئات طويلة مصنوعة من نفس الوحدة الكيميائية مكررة مرات ومرات، ومتصلة فى شكل سلسلة بروابط تساهمية.



البولى إثيلين - سلسلة كيميائية ذات وحدات عديدة متطابقة

وربما تعلم الكيميائيون القدر الأكبر عن كيفية صنع المتبلمرات من خلال محاولاتهم لمحاكاه الطبيعة فى تخليق المطاط الطبيعى. واليوم، قام الكيميائيون بتصميم متبلمرات عديدة جدا لأغراض كثيرة بحيث لايمكن تصور وجود مجتمع حديث بدون مساعدتها. وتظهر هذه الأهمية بوضوح شديد من خلال نمو إنتاج الولايات المتحدة الأمريكية من البلاستيك مائة ضعف خلال الأربعين عاما الأخيرة. ويفوق إنتاج المتبلمرات الآن -

قياسا على أساس الحجم - إنتاج الحديـد، الذى تضـاعف نمـوه بالكـاد مـرة واحدة خـلال نفس الفترة الزمنيـة. والانعكاسات الاقتصادية لهذه المقارنات واضحة. وعلاوة على ذلك فإن إنتاج البلاستيك يستمر فى التزايد.



إنتاج الولايات المتحدة من البلاستيك (١٩٤٠ - ١٩٨٠) تضاعف مائة مرة

وتوجد هناك أبعاد عديدة لكيمياء المتبلمـرات، أبعـاد تـتزايد قـدرة الكيميـائيين علـى التحكم فيهـا. ويسـتطيع الاختيار متنـاهى الدقـة لظـروف التفـاعل (الحـرارة، الضغط، بـادىء التبلمر، التركيز، المذيب، المستحلبات وغيرها)، كما تستطيع تراكيب المتفـاعل (المونمر[الوحدة المتفاعلـة]) تحديد خصـائص متنوعـة للمتبلمـر. ونستطيع أن نثبت متوسط طول السلسلة (الوزن الجزيئـى)، ومـدى تشـعب السلسـلة، والروابـط المتداخلـة بيـن شرائط المتبلمر، ويمكن كذلك - من خلال إضافة وحـدات وظيفيـة منتقـاه بعنايـة - اختيـار الخـواص الفيزيائيـة والكيميائية للمتبلمر النهائى.

يستطيع الكيميائيون - بالاستخدام المـاهر لهذه العوامـل - تصميم متبلمـرات ذات خـواص مفصلـة [طبقـا للمطلوب] مثل الليونة أوالصلابة، وقوة الشد، والمرونة أو المطاطية، والليونة الحرارية أو الثباتيـة الحراريـة، والخمول الكيميائى أو الذوبانية، وجذب المذيبات أو طردها (خواص البلل)، ونفاذية الماء، والاستجابة للضـوء (التحلل الضوئـى)، والاسـتجابة للكائنـات الدقيقـة (التحلـل البيولوجـى)، وتبـاين اللزوجـة عنـد الانسـياب (ثيكسوتروبى thixotropy) .وتسـاهم جميـع هـذه الإمكانيـات فـى النمـو المستمر لإنتـاج البلاسـتيك، ووجـوده

المتزايد فى الأشياء التى نستخدمها، ونلبسها، ونجلس عليهـا، ونركب فيهـا، ونـأكل منهـا، ونجدهـا بطريقـة أو بأخرى فى بيئتنا اليومية.

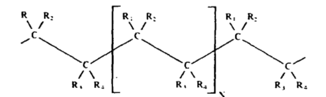
المتبلمرات كمواد تركيبية

Polymers as Structural Materials

تتمثل إمكانيات المتبلمرات كمواد تركيبية فى مئات الطائرات التجارية التى تطير اليوم، والتى تحتوى على عناصر تركيبية رئيسية مصنوعة من مادة تسمى كفـلار KevlarR، وهـى عبـارة عن مـادة متراكبـة [مؤلفـة] مصنوعة جزئيا من المتبلمر العضوى خفيف الـوزن فـائق القوة بولـى(ترفثـال أميد البـارا ـ فنيلين). والنفاثـة المعروفة "لير Lear" مصنوعة فى أغلبها من متراكبـات المتبلمـرات. وعـودة إلـى أرض الواقـع، فـإن الجهـود الموجهة نحو صنع سيارة بأكملها من البلاستيك والسيراميك تظهـر التوقعـات العاليـة لقـدرة المتبلمـرات علـى تخفيف الوزن والتخلص من التآكل وخفض التكلفة.

لقد كانت مناقشة الاختلافات فى الخواص الميكانيكية للمتبلمرات تتم فى الماضى بشكل تجريبى فقط، أى فى ضـوء سلوكها الملحوظ. أما الآن، فهنـاك الكثير الـذى نعرفـه عـن الهيئـة الجزيئيـة لهـذه الجزيئـات المتبلمـرة. وباستخدام المعلومات الجزيئية الأولية، والمبادىء الأساسية للترابط الكيميائى، يستطيع الكيميائيون الآن التكهـن بكيفية تصرف كل متبلمر. كما يمكن الآن حساب المرونة المطاطية فـى إتجـاه سلسـلة المتبلمـر بمعرفـة طـول الرابطة الكيميائية، والزوايا بين الروابط، والثوابت التذبذبية الرجوعية المستنبطة مـن قياسـات أطيـاف الأشـعة تحت الحمراء. وتظهر نتائج التقدم فى هذا المجال فى الجدول (٣ ـ د ـ١)، الذى يقارن بين قـوى الشـد لأليـاف متبلمرين عضويين وبين تلك الناجمة عن سبيكتى ألومنيوم وحديد مسحوب. ويتفوق أداء المتبلمريـن بوضـوح على كل من الفلزات التركيبية التقليدية فى قياس دقيق: القوة بالنسبة لوحدة الوزن.

ويقينا سوف تتدفق تطورات جديدة من البحوث المستمرة، فمن المعروف ـ على سبيل المثال ـ أن المرونة التى يمكن الحصول عليها من سلسلة متبلمرة متعرجة، تفوق كثيرا ما يمكـن الحصـول عليهـا مـن متبلمـر ذى تركيب لولبى (حلزونى). وتفوق نسبة القوة فى البولى إثيلين إلـى الـوزن عشـرة أضعـاف مـا للحديد الصلب، وتظهر الحسابات أنه يمكن ـ نظريا ـ تحسين هذه النسبة بمعـامل آخـر يصـل إلـى خمسـة. وهنـاك حاجـة إلـى البحوث لتعرفنا كيفية الاستفادة من هذه الإمكانات.



يظهر عدد قليل من المتبلمرات البسيطة أنه يمكن تصميمها طبقا للحاجة

المجموعات الوظيفية $R_4.R_3.R_2.R_1$	الاســـم	المنتج	إنتاج الولايات المتحدة ١٩٨٦ طن/عام
H,H,H,H	بولى الاثيلين	حقائب البلاستيك،لعب الأطفال،القوارير، الأسلاك وغطاء الكابلات	٨,١٠٠,٠٠
F,F,F,F	بولى تترا فلورو الاثيلين	أدوات الطبخ، العزل (مثل التفلون)	
CH_3,H,H,H	بولى البروبلين	السجاجيد (الداخلية والخارجية)، والقوارير	٢,٧٠٠,٠٠٠
Cl,H,H,H	بولى كلوريد الفينيل	لفائف البلاستيك ، المواسير ، اسطوانات الفونوغراف (الحاكى)، خراطيم الحديقة، السباكة الداخلية	٣,٥٠٠,٠٠٠
C_6H_5,H,H,H	بولى ستيرين	عوازل، أثاث، تغليف	٢,١٠٠,٠٠٠
CN,H,H,H	بولى (نيتريل الاكريل)	الغزل، الخيوط، الشعر المستعار مثال الأرلون، والاكريلون	٩٢٠,٠٠٠
$HCOCH_3$	بولى فينيل	اللواصق، الدهانات ،الأغطية المنسوجة،	٥٠٠,٠٠٠
H,H,H	الاستيتات	الاسطوانات المرنة	
Cl,Cl,H,H,	بولى كلوريد الفينيليدين	تغليف الأغذية (مثل الساران)	
$COOCH_3$, CH_3,H,H	بولى (ميثيل المثاكريلات)	بدائل الزجاج، كرات البولينج، الدهانات (مثل ليوسيت، يلكس جلاس)	

* إنتاج ١٩٨٢

جدول (٣ ـ د ـ ١) : ألياف المتبلمرات تنافس كمواد إنشائية

	قوة الشدة (أ)	قوة الشد بالنسبة لوحدة الوزن(أ)
سبيكة ألومنيوم	(١,٠)	(١,٠)
حديد (مسحوب)	٥	١ر٧
بولى(بارا–فنيلين تريفثال أميد)(ب)	٥ر٤	١٠
بولى اثيلين(جـ)	٥ر٨	١٥
- ألياف السيراميك القصيرة (سبلة)	٢٥	٥٠

أ ـ بالمقارنة بسبيكة الألومنيوم

ب ـ كفلار

جـ ـ عينات عالية الإتجاهية

البلورات السائلة ومتبلمرات البلورات السائلة

Liquid Crystals and Polymer Liquid Crystals

لقد تألقت البلورات السائلة بظهور متميز منذ عقد مضى فقط بالرغم من أنها معروفة منذ أكثر من قرن، وتمثل الآن أجهزة العرض المصنوعة من البلورات السائلة (LCD) الصناعة الثانية فى السوق العالمى لأجهزة العرض، ولايسبقها إلا صناعة أنابيب أشعة المهبط التليفزيونية. ولا يضاهى أجهزة العرض المصنوعة من البلورات السائلة شيىء آخر بالنسبة للاستهلاك المنخفض للطاقة فى عروض المساحات الصغيرة.

والبلورات السائلة عبارة عن جزيئات عضوية تم تركيبها ليكون لها خواص هندسية أو قطبية أو كلاهما تحبذ ترتيبا أحادى أو ثنائى الأبعاد. ولأن هناك بعدا واحدا على الأقل يظل غير منتظم، فإن المادة تظل مائعة غير متماسكة، وتبدو بالتالى سائلة. ومع ذلك، فإن الخواص الضوئية لهذه المركبات تعطينا دليلا على درجة تنظيمها (أى تصفيفها) على المستوى الجزيئى. وتتراص الجزيئات الطويلة، النحيلة، شديدة الصلابة مثل ألواح الخشب السابحة فى النهر (مثل هذا الترتيب أحادى الأبعاد يسمى "الطور النيماتى [الخيطى] "nematic")، بينما تستطيع الأشكال الأكثر تعقيدا مثل الجزيئات الكبيرة ـ ولكنها مسطحة ــ أن تعطى تركيبا طبقيا مثل الألواح

المتعاقبة فى قطعة من خشب الأبلكاش (هذا الترتيب ثنائى الأبعاد يسمى الطور السمكتى [الطبقى] smectic).
ويتحدد السلوك الفعلى للبلورات السائلة عن طريق التوازن بين تأثير الشكل الجزيئى وتوزيع الشحنة الكهربية حين يتفاعل هذا الجزيىء مع البيئه المحيطة به، ويمكن التأثير فى هذا التوازن بواسطة مجال كهربى صغير، فيعطينا وسيلة سريعة للتحويل من سلوك ضوئى إلى آخر (أى من الشفاف إلى المعتم).

ومن الواضح أن تصميم البلورات السائلة مجال بحث متميز ومثير للكيميائيين، حيث أن قدرتهم على تخليق جزيئات جديدة - ذات شكل كروى، أو على شكل عصا، أو فى شكل اسطوانة - متضمنة مجموعات وظيفية موضوعة فى المكان المرغوب - أمر ضرورى للتقدم فى هذا المجال. وفى الحقيقة فإن واحدا من أكثر الاتجاهات الواعدة فى كيمياء البلورات السائلة هو تطبيق هذه المعرفة فى تحضير المتبلمرات. ويتيح الجمع بين الترتيب الجزيئى للسائل النيماتى وكيمياء التبلمر الفرصة لبناء الترتيب المرغوب فى داخل المتبلمر، والحصول على تأثيرات هائلة فى الخواص الفيزيائية (والضوئية). إن مثل هذا التحكم هو الذى يكمن وراء إنتاج ألياف ذات قوة شد عالية على نحو استثنائى، تستطيع أن تحل محل الحديد الصلب فى منتجات تتراوح بين هياكل الطائرات والملابس الواقية من الرصاص.

	صلابة	قوة الشد
الجرافيت	(١٠٠)	(١٠٠)
كفلار		
بولى-(ترفثال أميد بارا الفنيلين)	٦٦ر	٢٥ر٢
PBT		
بولى-(بنزوبس ثيازول بارا الفينيلين)	٤٣ر١	٣
PBO		
بولى-(بنزوبس اكسازول بارا الفنيلين)	٠٧ر٢	٣
AB-PBO	٧١ر	٢٥ر٣

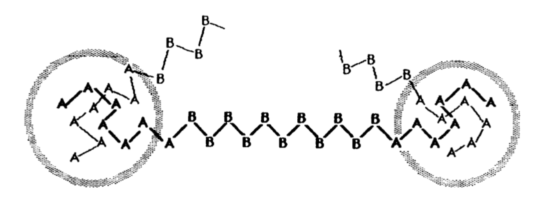
متبلمرات تجريبية من البلورات السائلة - مزيد من القوة

المتبلمرات المتكتلة والجوامد ذاتية الترتيب

Block Polymers and Self-Organized Solids

هناك مجال بحثى آخر مكرس للحصول على أنواع جديدة تماما من المـواد ـ يتعلق **بـالمتبلمرات المتكتلـة** **block polymers.** وتستغل هذه المتبلمرات حقيقة أن الجزيئات الطويلة ذات التركيب المناسب سوف ترتب نفسها فى تجمعات. ويمكن أن تأخذ هذه التجمعات المرتبة شكل كرات، أو طبقات متبادلة، أو شكل عيدان، فى نمط مستمر.

ويتكون المتبلمر ذو "التكتل الثلاثى triblock" من متبلمريند B و A بحيث يكون أحد المتبلمرين B واقعا بين شطرين من متبلمر مختلف A. وتصبح المادة الناتجة A-B-A، لها خواص A فى طرفيها وخواص B فى المنتصف. وإذا تم تصميم B,A كيميائيا بحيث لايتوافقان مع بعضهما بعضا، فإن كلا من المتبلمرين سوف يتنافر من الآخر. ويمكن أن ينتج عن هذا النزاع الكيميائى جزيىء تلتف فيه الأطراف A على شكل كرة حتى تتجنب الاتصال بجزيئات B. وتكون النتيجة متبلمر فيه كرات من جزيئات A موزعة بترتيب منتظم إلى حد كبير فى شبكية مستمرة من جزيئات B.



المتبلمرات المتكتلة تستطيع الترتيب ذاتيا

وتظهرمقارنة قوى الشد لنوعين من متبلمرات المتكتلات الثلاثية التى يمكن صنعها من البيوتاديين (B) والاستيرين (A) فوائد هذا التصميم بشكل مثير، ففى وجود سلاسل B تحتوى على ألف وأربعمائة جزيئ من B، وسلاسل A تحتوى على مائتين وخمسين جزيئا من A، يصبح للمتبلمر ثلاثى التكتل A-B-A قوة شد مفيدة. وإذا شبك المتبلمران معا فى التنظيم ثلاثى التكتل العكسى B-A-B، يصبح المتبلمر عبارة عن سائل سميك القوام، ولايظهر أى قوة شد حقيقية على الإطلاق. والمتبلمر الأول A B A يمكن تشكيله إلى أى شكل مرغوب تحت درجة حرارة عالية. وحين يتم تبريده إلى درجة حرارة الغرفة، يصبح صلبا ويسلك سلوك المطاط ذى

السلاسل المتشابكة بروابط بينية. إلا أنه يمكن تسخين هذا المتبلمر المتكتل A B A مرة ثانية - بعكس المطاط التقليدى - وإعادة تشكيله. ومثل هذا السلوك اللدن حراريا "الثرموبلاستى thermoplastic" له تطبيقات عديدة مفيدة.

وهذه - فى كل الأحوال هى مجرد البداية، فمن المؤكد أن قدرة المتبلمرات المتكتلة على الترتيب ذاتيا فى مناطق مجهرية يتراوح حجمها بين عشرة إلى مائة أنجستروم ، وبأشكال مختلفة (كرات أو أعمدة أو مسطحات)، سوف تمدنا مؤكدا بمواد جديدة ذات تراكيب مبتكرة فى الخواص. ويمكن أن يمدنا الترتيب الذاتى باتجاهية (سلوك أنيزوتروبى: [أى متفاوت طبقا للإتجاه]) للخواص الميكانيكية، والضوئية، والكهربية، والمغناطيسية، والانسيابية. وحينما يعطينا التقدم فى البحوث تحكما فى هذه الأبعاد العديدة، فسوف تظهر تطبيقات جديدة، وأجهزة جديدة، وصناعات جديدة.

مواد ضوئية مبتكرة Novel Optical Materials

الألياف الضوئية Optical Fibers

مثلما تم استبدال الأنابيب المفرغة بالترانزستور فى الإلكترونيات الحديثة، فإنه يتم حاليا استبدال أسلاك النحاس بألياف من السيليكا - شبيهة بالشعر الآدمى - لنقل المحادثات الهاتفية والبيانات الرقمية من مكان لآخر. وبدلا من إرسال موجه نبضية من الإلكترونات فى سلك النحاس، فإنه يتم إرسال موجة نبضية من الضوء خلال الألياف الشفافة لتوصيل قدر من المعلومات. ولقد كان التطور الهام الذى جعل هذه التقنية الضوئية ممكنة هو إنتاج ألياف سيليكا شديدة الشفافية من خلال عملية جديدة تعرف بالترسيب الكيميائى للبخار chemical vapor deposition (CVD). ويتم أساسا حرق مركب السيليكون فى تيار من الأكسجين لخلق "سناج" من السيليكا النقية التى تترسب داخل أنبوبة زجاجية، وتصهر الأنبوبة وترسباتها من السليكا، ويتم سحبها لتعطى فتيلا من الألياف الزجاجية مغطى بالسيليكا، يبلغ سمكه حوالى عشر قطر الشعر الآدمى. ولقد أدت - فى أقل من عقد من الزمان - عملية الترسيب الكيميائى للبخار CVD إلى إمكانية تحسين أداء الألياف الضوئية بدرجة كبيرة، وتقليل فقدان الضوء من الألياف مائة مرة. بل أن نوعا جديدا من المواد - الزجاج الفلوريدى - قد يؤدى إلى ألياف ذات شفافية أكبر. والزجاجيات الفلوريدية - على النقيض من الزجاجيات التقليدية المكونة من مخاليط من أكاسيد الفلز - عبارة عن مخاليط من فلوريدات الفلزات. وعلى الرغم من أن العديد من المشاكل العملية مازالت تنتظر الحل، فإن هذه الزجاجيات الجديدة سوف تسمح - من حيث المبدأ - بإرسال إشارة ضوئية عبر المحيط الهادى دون أية حاجة إلى محطات ترحيل [تقوية].

المحولات الضوئية Optical Switches

بالإضافة إلى دور الكيمياء فى تطوير مواد وعمليات جديدة للألياف الضوئية، فإن لها أيضا دورا رئيسيا فى تخليق المواد للأجهزة الضوئية التى تقوم بتحويل الإشارات الضوئية، وتكبيرها، وتخزينها. والاحتمالات فى هذا المجال هائلة، حيث قد يستطيع المحول الضوئى العمل فى جزء من مليون مليون جزء من الثانية (بيكوثانية). وتعتمد الأجهزة الضوئية الحالية على نيوبات الليثيوم lithium niobate، وزرنخيد الجاليوم والألومنيوم gallium aluminum arsenide، وكلاهما نتاج جانبى من الصناعات الإلكترونية. وفى إتجاهات جديدة، فإن الجزيئات العضوية الممارنة، والبلورات السائلة، والبولى أستيلينات تستطيع أن تظهر تأثيرات ضوئية مرغوبة بشكل أكبر من تلك الخاصة بنيوبات الليثيوم. واحتمالات الاكتشافات والتطبيقات العملية فى هذا المجال عظيمة.

الموصلات الكهربية المبتكرة Novel Electrical Conductors

أشباه الموصلات Semiconductors

لقد تم تدشين العصر الحديث للجوامد خلال حقبة الخمسينات بالتطورات الباهرة التى حققها الفيزياتيون المتخصصون فى [فيزياء] الحالة الجامدة، حيث طوروا فهمهم لمواد أشباه الموصلات النقية بشكل عميق. وكانت هناك تحديات مبكرة للكيميائيين - أيضا - عندما أصبحت الحاجة واضحة للسيليكون والجرمانيوم فى الحالة العنصرية على شكل بلورة منفردة، وبمنسوب شوائب منخفض يصل إلى جزء واحد فى كل مائة مليون. ولقد تم الحصول بعد ذلك على سلوكيات مشابهة من مركبات تتكون من عنصرين، أحدهما من المجموعة الثالثة للجدول الدورى للعناصر (مثل الجاليوم) والآخر من المجموعة الخامسة (مثل الزرنيخ). وأحد تلك المركبات النموذجية "للمجموعتين الثالثة ـ الخامسة" هو مخلوط أنتيمونيد الإنديوم indium antimonide شبه الموصل، الذى أمدنا لمدة خمسة عشر عاما بأكثر الكشافات المعروفة حساسية لضوء الأشعة تحت الحمراء القريبة [من الأشعة المرئية]. ولقد تم توجيه قدر كبير من الاهتمام ـ مؤخرا ـ نحو البلورات المنفردة لمركب المجموعتين "الثالثة ـ الخامسة" زرنخيد الجاليوم المنمى على بلورة تحتية منفردة من فوسفيد الإنديوم، وهو مركب آخر للمجموعتين "الثالثة ـ الخامسة". وقد يوجد هناك ما يقرب من نصف دزينة [ستة] من طبقات زرنخيد الجاليوم تختلف فى تركيب الشوائب وسمك الطبقات. ويشكل هذا النوع من المواد الأساس لأجهزة الليزر وأجهزة العرض الليزرية للاتصالات البصرية طويلة الموجة.

وباتساع مجال المواد المستخدمة فى تقنيات أشباه الموصلات إنضم عدد أكبر فأكبر من الكيميائيين إلى فريق الفيزيائيين الذين يعملون فى هذا المجال. وتزامن، تقريبا، هذا التزايد الملحوظ فى مشاركة الكيميائيين مع الاكتشاف الباهر بأن السيليكون اللامتبلر (غير المنتظم فى شكل بلورى) يمكنه أن يظهر هو الآخر سلوكا شبه موصل. وحيث أن نظرية الكتب الدراسية ـ الشائعة، والناجحة للغاية ـ لسلوك أشباه الموصلات تعتمد فى الأساس على خواص الجوامد المنتظمة تماما، فإنه لم يمكن التكهن بمثل أشباه الموصلات غير المتبلرة هذه أو وصفها بسهولة بالنظرية نفسها. وتستخدم الآن لغة الكيمياء ومفاهيمها لشرح هذه المعضلة (مثل "الروابط المدلاه" فى السيليكون اللامتبلر).

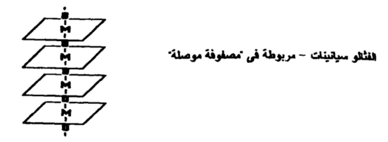
نحن الآن على مشارف عصر جديد فى مجال الحالة الجامدة، وهو مجال سيستمر الفيزيائيون فى توسيع نجاحهم فيه بتشخيص الجوامد الجديدة، لكن الكيميائيين سيلعبون الآن دورا متزايد الأهمية بسبب اكتشاف عائلات جديدة بالكامل من الجوامد الموصلة للكهرباء ـ عائلات تستجيب لقدرة الكيميائى على التحكم فى تراكيبها المحلية وخواصها الجزيئية. وكما سنرى، فإن بعض هذه العائلات الجديدة عبارة عن جوامد غير عضوية، وبعضها عضوية.

المصفوفات [الحزم] الموصلة Conducting Stack

بدأ مجال الموصلات العضوية فى أواخر الستينيات وأوائل السبعينيات بتحضير البلورات العضوية الموصلة للكهرباء، ولقد تكونت الأمثلة الأولى بتفاعل مركبات مثل رباعى ثيافولفالين (TTF) مع رباعى سيانو كوينو ثنائى الميثان .(TCNQ) وكل من هذين الجزيئين مسطح، وهما يتراصان بالتتابع فى بلوراتهما المختلطة (مثل فيشات البوكر). و يعتبر التداخل بين جزيئين متجاورين أمرا مألوفا بالنسبة للكيميائيين، حيث يتكون متراكب ذا شحنة كهربية إنتقالية. ويتضمن مثل هذا التداخل دائما مانح للإلكترون، وهو جزيىء يمكن إزالة الإلكترونات منه بسهولة، وكذلك مستقبل الإلكترون ـ وهو جزيىء له درجة جذب عالية للإلكترون. ويتم تنفيذ هذين الدورين بواسطة المركبين رباعى ثيافولفالين TTF ورباعى سيانو كوينو ثنائى الميثان TCNQ على التوالى، والمفاجأة هنا أن إنتقال الشحنة بين جزيئين متجاورين فى هذه الحزمة البلورية يمدنا بآلية لسريان التيار أعلى وأسفل الحزمة على إمتداد البلورة.

لقد تأكد حديثا المستقبل الزاهر للمصفوفات الموصلة بالتخليق البارع للموصلات المتبلمرة التى لها خواص انتقال الشحنة. ومن جديد، فإن الجزيئات الكبيرة المسطحة تمدنا بعناصر الحزم الموصلة (الدوائر الفلزية الكبيرة metallomacrocycles). ويكمن الابتكار الذكى فى ربطها معا بخيط من ذرات الأكسجين المترابطة تساهميا. وتعد حقيقة أن هذا الجزيىء الذى تم تصميمه كيميائيا هو ـ فعلا ـ موصل كهربى، فتحا هائلا. ومن

الواضح أنه يمكن استبدال ذرة الفلز، والمجموعات المحيطة بها فى الحلقة الفلزية الكبيرة المسطحة، وتغييرها ببدائل كثيرة متنوعة. ويمكن - عندئذ - توصيل هذه الوحدات بذرة مختارة تتخللها بحيث تعطينا الفواصل المرغوبة. وتصبح النتيجة حينئذ متبلمر تتماسك فيه حلقات كبيرة تم اختيارها بعناية، ممسوكة فى تحزم [تصفيف] جزيئى تم تقويته بصلابة بالروابط التساهمية، وصمم ليوائم الوظيفة المطلوبة منه.



الفثالو سيانينات – مربوطة فى "مصفوفة موصلة"

الموصلات العضوية Organic Conductors

البولى أستيلين هو أحد أبسط المتبلمرات العضوية، فله هيكل من الكربون ذو روابط أحادية ومزدوجة بالتبادل. ويسمى الكيميائيون هذه الحالة من الترابط "اقتران"، بما يعنى أن الشحنة الكهربية تكون متحركة على امتداد سلسلة الهيكل بصفة خاصة. ومع ذلك، فلقد جاء اكتشاف الخواص الكهربية غير العادية للبولىاستيلانات مفاجأة منذ عدة سنوات. فعندما يتم تعريض مثل هذه المتبلمرات لمواد كيميائية مناسبة، مثل الكروم، واليود، وخامس فلوريد الزرنيخ (التى يسميها الفيزيائيون "الغوامس dopants") فإنها تصبح لامعة مثل الفلزات، كما تظهر موصلية كهربية أعلى من تلك التى تظهرها فلزات عديدة (وإن كانت ليست بنفس جودة النحاس حتى الآن).

C=C–C=C–C=C–C

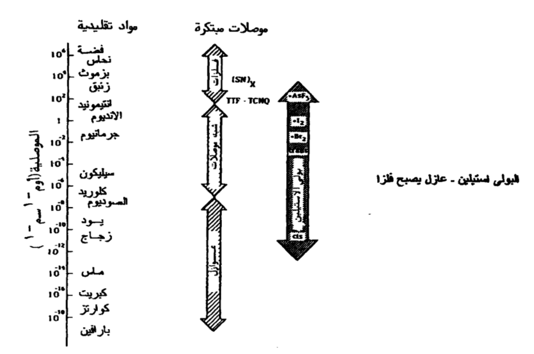
CIS

C–C=C–C=C–C=C

TRANS

البولى أستيلين - تراكيب مختلفة - وخواص مختلفة

ومن الواضح أن الأبواب مفتوحة الآن، وأن هناك متبلمرات موصلة أخرى تظهر بسرعة، فلقد اتضح أن المتبلمر بولى (*بارا* الفنيلين) يصبح موصلا حين يتم تعريضه للكيماويات المناسبة، وكذلك بولى (كبريتيد *بارا* الفنيلين)، والبولى بيرول. ويستطيع متخصصوا الكيمياء العضوية استخدام مهاراتهم الخلاقة لتصميم المركبات التى تجمع بين الموصلية الكهربية وبين الخصائص المفيدة المتعددة للمتبلمرات، مثل القوة التركيبية، أو اللدونة الحرارية، أو المرونة. ومازالت تجرى دراسة الطرق الكهروكيميائية التى تجعل من الممكن الحصول على خلايا بولى أستيلين كهروضوئية. ونظرا لأنه يمكن تصميم استجابة هذه المتبلمرات للضوء لتوائم الطيف الشمسى، فإنها تعطينا الأمل فى الحصول على خلايا كهروضوئية عضوية زهيدة الثمن، نستطيع بواسطتها تحويل الطاقة الشمسية إلى كهرباء. وتجرى حاليا بحوث مستفيضة من أجل تطوير بطاريات بأقطاب متبلرة، خفيفة الوزن، لها كثافة طاقة عالية، ويمكن إعادة شحنها.



الموصلات الفائقة [للتوصيل الكهربى] Superconductors

هناك اكتشاف آخر له نفس أهمية البولى أستيلين، ألا وهو تخليق بلورات أحادية نقية من المتبلمر غير العضوى؛ بولى (نيتريد الكبريت) SN_x. ولم تظهر هذه المادة موصلية فلزية فقط، بل وجدت أيضا أنها تصبح فائقة التوصيل (ليس لها أى مقاومة كهربية ملموسة) عند درجة ٠,٣ كلفن! ولقد كان هذا هو أول متبلمر تساهمى له موصلية فلزية (سابقا للبولى أستيلين بأربع أو خمس سنوات)، وهو أيضا أول متبلمر تساهمى مكون من لافلزات يبدو فائق التوصيل. ولقد فتح ذلك لعلماء الحالة الجامدة عالما كاملا جديدا من الاحتمالات لمركبات كيميائية قد يكون لها خواص كهربية. واستخدم الكيميائيون - على سبيل المثال - التصميم الحزمى

[المكدس] الموصل - والمحتوى على رباعى ثيافولفالين TTF الذى ذكر من قبل - لتطوير متبلمرات فائقة الموصلية. كما تم تحضير مركب مشابه عن طريق استبدال ذرة الكبريت من كل جزيىء من رباعى ثيافولفالين TTF بذرة سلنيوم. ويكون هذا الشبيه من السلنيوم - مثل رباعى ثيافولفالين TTF - أملاحا موصلة، ولكنه يظهر بالإضافة إلى ذلك خواصا فوق موصلية عند درجات حرارة أعلى من بولى (نيتريد الكبريت) $(SN)_x$.

والمركبات غير العضوية، التى تحتوى على ثلاثة عناصر، هى أيضا مجال للدراسة المنهجية، فلقد اكتشفت مواد فائقة التوصيل عند درجات حرارة عالية نسبيا من بين تلك العائلة من المركبات الثلاثية والمعروفة بالأطوار الشيفرالية (الموسومة cheveral). وأحد الأمثلة هو مركب [من الرصاص والموليبدينوم والكبريت] $PbMo_6S_8$ الذى يمكن أن يظل موصلا فائقا فى وجود مجالات مغناطيسية مقدارها عدة آلاف من الجاوسات. وهذه خاصية هامة حيث أن تصميم مغناطيسات مدمجة عالية المجال هو أحد أهم التطبيقات للموصلات الفائقة.

ولقد تحقق فى نهاية عام ١٩٨٦ - على أى حال - إنجاز هائل حين وجد أن بعض الجوامد من أكاسيد النحاس تصبح فائقة الموصلية عند درجات حرارة أعلى من ٩٠ كلفن. ولهذه الجوامد طبقات من أكسيد النحاس بها ذرات فلزية متنوعة محصورة بين هذه الطبقات فيما يسمى بالتركيب البلورى **البروفسكيتى perovskite.** وتركيبها النموذجى [من الإتريوم والباريوم والنحاس والأكسجين] هو $YBa_2Cu_3O_x$ حيث تكون x حوالى ٧ر٦، مما يشير إلى وجود تركيبة شبكية منقوصة الأكسجين. إلا أنه يمكن استبدال ذرة الإتريوم بأى ذرة لانثانيد أخرى تقريبا، كما يمكن استبدال ذرة الباريوم جزئيا بذرة الكالسيوم أو الاسترنشيوم. وهذه الاستبدالات العديدة لها تأثير بسيط فى درجة الحرارة الحرجة T_c - التى تصبح عندها المادة فائقة التوصيل (وكل هذه المواد لها درجة حرارة حرجة، Tc، ما بين ٨٥ - ٩٨ كلفن)، ولذلك فإنه يبدو أن السلوك الكهربى هو خاصية لطبقات النحاس والأكسجين منقوصة الأكسجين والمجهدة بالتالى.

والتداعيات لهذا الاكتشاف المميز تربك العقل، فهى تمدنا بموصلية كهربية بدون أى فقد للكهرباء عند درجات حرارة يمكن الحفاظ عليها بسهولة باستخدام مبرد النيتروجين السائل (عند درجة ٧٧ كلفن) والمعقول الثمن. ويجعل ذلك العديد من التطبيقات عملية، تتراوح من إرسال الطاقة عبر مسافات طويلة، مرورا بدوائر حاسوب [كمبيوتر] مجمعة بشكل أصغر لا يحدها توليد حرارة، إلى قطارات مرفوعة بمغناطيسات فائقة التوصيل لتجعلها - فعليا - عديمة الاحتكاك. وأكثر ما يجذب الانتباه، أنه بعد مرور خمسة وسبعين عاما على اكتشاف الموصلات الفائقة، كانت أعلى درجة حرارة حرجة سجلت ثلاثة وعشرين كلفن فقط. وفى غضون عدة شهور بعد ذلك وصل هذا الرقم إلى مائة كلفن. ونحن نتوقع اكتشاف مواد أخرى سوف ترفع حرارة

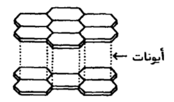
الموصلية الفائقة إلى أعلى، بقدر أكبر نحو درجة حرارة الغرفة. وسوف يكون لمثل هذا التطور آثار هامة على ثقافاتنا كتلك التي سببها اكتشاف الترانزستور.

موصلات الحالة الجامدة الأيونية Solid-State Ionic Conductors

المواد الجامدة ذات التراكيب الأيونية معروفة الآن بحركيه الشحنة الأيونية فيها بدرجة مقاربة لتلك الموجودة في السوائل. ولقد أبدت الأبحاث الخاصة بهذه المواد في العقد الأخير إلى استخدامها الآن في أجهزة الذاكرة، وأجهزة العرض، والمجسات الكيميائية، والمحاليل الموصلة كهربيا [الألكتروليتات]، والأقطاب في البطاريات. وبالتالي فإن بيتا ـ ألومينات الصوديوم يوفر الالكتروليت الصلب الموصل في بطارية الصوديوم/الكبريت.

وعادة مايكون للجامد الأيوني ـ مثل كلوريد الصوديوم ـ تركيب ثابت، ويكون أيضا عازلا كهربيا. ويتم إنتاج الإلكتروليتات الصلبة الجديدة بالمعالجة الدقيقة لعيوب البلورات، وبالحيود عن الصيغ الكيميائية ذات الأرقام التامة. وفي عملية تسمى الإقحام [بين الطبقات] Intercalation، فإنه يتم إدخال الشحنات بين طبقات الهيكل البلوري ضعيفة الترابط التي تشجع الانتقال المستمر للشحنات. وقد تكون حاملات الشحنة القابلة للحركة أيونات صغيرة مثل أيون الليثيوم أو أيون الهيدروجين. وتعطي المواد ذات التراكيب الجزيئية الطبقية ـ مثل الجرافيت ـ بلورات عائلة [مضيفة] ممتازة الاستجابة لهذه المعالجات. وتضع هذه الطريقة الشحنات في مجال ثنائي الأبعاد حيث يمكن أن تكون الحركة عالية بدرجة فريدة. وكثير من هذه التركيبات الطبقية معروفة، ولذا فإن المجال مفتوح أمامنا للتوصل إلى اكتشافات جديدة.

وفي مثال عملي لهذه الموصلية الأيونية، فإن ثاني أكسيد الزركون يستخدم كمجس في جهاز تحليل الأكسجين الخاص بنظام التحكم في انبعاثات محرك السيارة. فالموصلية الكهربية لهذا الجامد تتغير باختلاف محتوى الأكسجين لغازات العادم.



الجرافيت له تركيب طبقي وتستطيع الأيونات أن تتحرك بين الطبقات

المواد اللامركزية Acentric Materials

إن المواد ذات الخواص الإتجاهية (مثل المواد المغناطيسية، والحديدوكهربية، والكهروحرارية) فى حالة تطور نشط، وهى تشمل تنوعا كبيرا من البلورات الأيونية، وأشباه الموصلات، وبلورات الجزيئات العضوية، وكلا التطبيقين الكهربى والبصرى محتمل: مثل أجهزة الذاكرة البصرية، وأجهزة العرض (ساعات اليد الرقمية)، والمكثفات الكهربية [الصالحة] للاستخدام على مدى حرارى واسع، والكواشف الكهروحرارية (نظم الإنذار من الحريق، والتصوير بالأشعة تحت الحمراء)، والبصريات غير المستقيمة (إنتاج الجيل الثانى من الخلط التناغمى والخلط البصرى). ولنضرب مثلا، فإن بولى كلوريد الفنيليدين [CH_2CCl_2] يغير شكله فى مجال كهربى (له خاصية الكهربية الضغطية [البيزوكهربية piezoelectric])، ويستخدم الآن فى الكواشف الصوتية (السونار) والميكروفونات.

الزجاجيات الموصلة Conducting Glasses

يمكن تحضير كل من الزجاج الفلزى والزجاج شبه الموصل بالتجميد السريع لسائل ما، أو بتكثيف الغازات على سطح بارد جدا، أو بزرع الأيونات فى الجوامد العادية. ولذلك فإنه يمكن تحضير السيليكون اللابلورى - شبه الموصل بالتكثيف السريع لنواتج الانبعاث التفريغى المتوهج من خلال السيلين SiH_4 الغازى. ويمكن تصنيع خلايا شمسية قليلة التكلفة من هذه المواد، يعتمد أداؤها بدرجة حساسة على شوائب الهيدروجين المربوطة كيميائيا بذرات السيليكون المستقرة عشوائيا فى الجامد. وتعتبر الزجاجيات غير العضوية، اللافلزية، هامة لألياف الاتصالات الضوئية، وكذلك لتغليف دوائر الحالة الجامدة.

مواد الظروف القاسية

Materials for Extreme Conditions

يتحدد الأداء فى مجالات عديدة من التقنيات الحديثة بالمواد المتاحة للإنشاء والتركيب. وتعتبر المحركات النفاثة، ومحركات السيارات، والمفاعلات النووية، والمولدات المغناطيسية الهيدروديناميكية، ودروع الحرارة لسفن الفضاء، أمثلة معاصرة لذلك. والمفاعل الاندماجى الذى نأمل فى التوصل إليه ماثل أمامنا. ويمدنا أداء المحرك بحجة مقنعة، فإن أى محرك حرارى - سواء أكان محركا بخاريا، أو آلة احتراق داخلى، أو نفاث، أو محرك صاروخى - يصبح أكثر قوة وكفاءة إذا أمكن زيادة حرارة التشغيل. وعلى ذلك فإن المواد الجديدة التى تمتد بحرارة التشغيل إلى مدى أوسع، لها أهمية اقتصادية حقيقية.

تقنيات تخليقية جديدة New Synthetic Techniques

هناك عدد من الطرق التخليقية الواعدة لإنتاج مواد جديدة مقاومـة للحرارة، ومـن بينهـا تزريـع الأيونـات، والتخليق الاشتعالى، والانصهار المرتفع، والترسيب بالشعاع الجزيئى فوق سطح متبلور (epitaxy)، وترسـيب الغاز الكيمياتى من انبعاث تفريغى متوهج (البلازما). ولقد أمدتنا تقنيات الليزر ـ حديثا ـ بطـرق تخليـق غير عادية. فيستطيع شعاع ليزر نبضى، له قوة عالية، مركز على سطح صلب، أن يسبب درجة حـرارة موضعيـة عالية جدا (حتى عشرة آلاف كلفن) لفترة قصيرة جدا (أقل من مائة نانوثانية). وتستطيع هذه النبضات قصيـرة الحياة، عالية الحرارة، أن تسبب تغييرات فيزيائية وكيميائية هامة، وتعدل السطح، وتكون سبائك على السطح، وأن تحفز تفاعلات كيميائية معينة حين تقترن بترسيب البخار. وتشترك كل من هذه الطـرق فـى القـدرة علـى تكوين مركبات غير ثابتة من وجهة نظر الديناميكية الحرارية، ولها صفات خاصة "مجمدة فيها" (والماس مثال لذلك، فهذا الحجر الكريم الغالى الثمن، يكتسب قيمته من جماله الأخاذ، وصلابته المتناهية، على الرغم من أنـه غير ثابت من وجهة نظر الديناميكا الحرارية بالمقارنة بالجرافيت تحت الظروف العادية).

بعض الأمثلة ـ الحقيقية والمتصورة

Some Examples - Real and Projected

هناك مثالان من المواد (عالية الحرارة) "المثيرة" تم تطويرهما حديثا: نيـتريد السيليكون Si_3N_4، وسيليسـيد التنجستون، WSi_2، ولكليهمـا أهميـة تقنيـة فـى صناعـة أشـباه الموصـلات. ويمكـن لـلأول، نيـتريد السـيليكون Si_3N_4، أن يكون طبقة عازلة فعالة ـ حتى لو بلغ سمكها أقل من ٠,٢ ميكرونا. بينما يكون الثـانى، سيليسـيد التنجستون WSi_2، رابطة توصيل قليلة المقاومة فى الدوائر الكهربية الدقيقة. وتسمح طـرق ترسـيب البلازمـا التخليقية بتحكم كاف لترسيب هذه المواد عالية الحرارة على طبقـة سـفلية أقل مقاومـة للحـرارة، ومثبتـة عنـد درجات حرارة أقل كثيرا (عادة أقل من ٧٠٠ كلفن). وعلى ذلك فـإن المـادة المقاومـة للحـرارة يمكـن ترسـيبها بدون إضرار بالخواص الكهربية المرغوبة للمادة المترسب عليها [للمادة السفلية.]

إن المتبلمرات تقدم لنا طريقا واعدا آخر للحصـول علـى الخزفيـات [المـواد السـيراميكية] "عاليـة التقنيـة". فيمكن تشكيل المتبلمرات الحاوية على السيليكون إلى أى شكل مطلوب، ويمكن تحويلها عندئـذ بالتسـخين إلـى جوامد كاربيد السيليكون أو نيتريد السيليكون التى تحتفظ بالأشكال المرغوبة. وتجعـل هـذه التطـورات الحديثـة فى تخليق الخزفيات وتصنيعها ـ هى وغيرها ـ من المعقول أن نتوقع مسـتقبلا تركيـب محـرك احـتراق داخلـى بالكامل من الخزفيات.

الخلاصـــــة

سوف يأتى العقدان التاليان بتغيرات عديدة فى المواد التى نستخدمها، ونرتديها، ونسكن فيها، ونتنقل بواسطتها؛ وكذلك فى المواد المستخدمة فى حياتنا اليومية. وسوف تنشأ صناعات جديدة ـــ مثلما أدت المتبلمرات إلى الألياف الصناعية، كما أدى الفوسفور إلى التليفزيون، ومثلما أدت أشباه الموصلات إلى الكمبيوتر. وسوف تستخدم الفلزات بدرجة أقل، حيث أن المواد المصممة لاستخدامات خاصة تفوقها فى أدائها التقليدى. وتؤدى قدرة الكيميائيين على تنفيذ هذه التصميمات ـ والتحكم بالتالى فى خواص المواد الجديدة ـ إلى تزايد دورهم فى هذه المجالات. وسوف يعتمد هذا التحكم ـ فى النهاية ـ على فهم التركيب، والترابط، وهندسة المواد على المستوى الذرى/الجزيئى ـ وهى الأرضية المألوفة للكيميائى.

ويعتمد ما نستطيع أن نصنعه بهذا الفهم ـ إذن ـ على مايمكننا تنفيذه، والتخليق ـ مرة ثانية ـ هو جعبة الكيميائى، ولهذا السبب فإن الصناعات التى تعتمد على استخدام مواد جديدة تبحث عن كيميائيين نابهين فى مطلع الشباب لينضموا إلى فرقهم العلمية. ولهذا السبب فإن عددا أكبر من الكيميائيين تجتذبهم البحوث فى علوم المواد.

قراءات إضافيـة

Chemical & Engineering News

"The Organic Solid State" by D.O. Cowan and F.M. Wiygul, vol. 64, pp. 28-45, July 21, 1986.

"Solid Ionic Conductors" by D.F. Shriver and G.C. Farrington, vol. 63, pp. 42-53, May 20, 1985.

"Liquid Crystals, A Colorful State of Matter" by G.H. Brown and P.P. Crooker, vol. 61, pp. 24-37, Jan. 31, 1983.

"Conducting Polymers R & D Continues to Grow" (C.& E.N. staff), vol. 60, pp. 29-33, Apr. 19, 1982.

Science

"A Chemical Route to Advanced Ceramics" Science staff article, vol. 233, pp. 1-132, July 4, 1986.

"Optical Activity and Ferroelectricity in Liquid Crystals" by J.W. Goodby, vol. 231, pp. 350-355, Jan. 24, 1986.

"Electroactive Polymers and Macromolecular Electronics" by C.E.D. Chidsey and R.W. Murray, vol. 231, pp. 25-31, Jan. 3, 1986.

Scientific American

"Materials for Information and Communication" by J.S. Mayo, vol. 255, pp. 58-65, Oct. 1986.

"Materials for Aerospace" by M.A. Steinberg, vol. 255, pp. 66-91, October 1986.

"Materials for Ground Transportation" by W.D. Compton and N.A. Gjostein, vol. 255, pp. 92-101, October 1986.

"Advanced Metals" by B.H. Kear, vol. 255, pp. 158-167, October 1986.

"Advanced Polymers" by E. Baer, vol. 255, pp. 178-91, October 1986.

Chem Matters

"Polymers" pp. 4-7, April 1986.

"Polysaccharides" pp. 12-14, April 1986.

"Silly Putty" pp. 15-17, April 1986.

"Liquid Crystal Displays" pp. 10-11, April 1984.

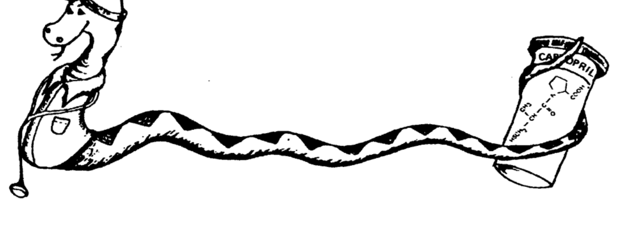
"Liquid Crystals" pp. 8-11, December 1983.

لدغة الثعبان - R_x

R_x-Snake bite

هل هناك من يعانى من إرتفاع فى ضغط الدم؟ لعلك ترغب فى جرعه من سم الثعبان؟ نعم هذا حقيقى! فقد يجد الذين يعانون من إرتفاع الضغط علاجهم فى المستقبل من هذا المصدر غير المتوقع، وكذلك من تلك البحوث الدؤوبة فى الكيمياء والفسيولوجيا.

لقد بدأت هذه القصة منذ ثلاثين عاما، حين اكتشف العلماء الآلية الكيميائية التى يرتفع بها ضغط الدم فى الإنسان. فلقد عزلت التقنيات الكيميائية مادتين وثيقتى الصلة ببعضهما بعضا: انجيوتنسين (angiotensin)(I)، وانجيوتنسين .(II) وفى كيمياء جسم الإنسان فإن المركب انجيوتنسين (II) ينتج من المركب انجيوتنسين (I) بمعاونة إنزيم معين هو "إنزيم محول الانجيوتنسين (ACE)". وعلى الرغم من أن المركب (I) ليس له تأثير فسيولوجى، إلا أن تفاعله قد أنتج المركب انجيوتنسين (II)؛ أكثر المواد المعروفة فاعلية لرفع ضغط الدم. ولذلك فإن المركب (I) يمدنا بخزان يمكن تصنيع المركب (II) منه طبقا للحاجة للحفاظ على مستوى ضغط الدم الطبيعى، وهو تحول يتم التحكم فيه بإنزيم محول الانجيوتنسين ACE.



وليس مثيرا للدهشة أن تمدنا الطبيعة أيضا بمادة لخفض ضغط الدم، وتسمى هذه المادة براديكينين bradykinin، التى يبدو أنها تقوم - إلى جانب المركب انجيوتنسين (II) - باستكمال آلية التحكم. فلرفع الضغط حين يكون منخفضا جدا، يتم تخليق بعض انجيوتنسين (II) باستخدام إنزيم محول الانجيوتنسين ACE، ولخفض ضغط الدم حين يكون مرتفعا جدا، فإن زخة من الراديكنين سوف تقوم بالمهمة.

وفى خلال عقد الستينيات، عكفت مجموعة من العلماء البرازيليين على دراسة كيف ينجح ثعبان مميت ـ مثل حنش الجحور الجنوب أمريكى ـ فى شل حركة فريسته. ولقد تبين أن سم هذا الثعبان يحتوى على بعض المواد التى يمكن أن تسبب هبوطا حادا فى ضغط دم الفريسة. وأظهرت بحوث الكيمياء الحيوية أن مواد هذه الثعابين تعمل عن طريق إثارة وتحفيز البراديكينين، ولذلك فقد سميت "عوامل تفعيل [تنشيط] البراديكينين "bradykinin potentiating factors (BPF). وقام الكيميائيون مرة ثانية بالجزء المنوط بهم فاستخلصوا عوامل تفعيل البراديكينين BPF من سم حنش الجحور وقاموا بتنقيتها وتحديد مركبات عديدة قامت بهذا النشاط. وأظهر التحليل الكيميائى أنها ببتيدات peptides نوعية.

ولقد بدأ الفصل التالى من هذه القصة حين تم تنقية إنزيم محول الانجيوتنسين، ACE، وتشخيصه. وقد فتح ذلك الفصل لفهم كيفية قيام "عوامل تفعيل البراديكينين BPF" الموجودة فى سم الثعبان بأداء وظيفتها، حيث تحول بعض الببتيدات الموجودة فى عوامل تفعيل البراديكينين BPF " دون تدخل "إنزيم محول الانجيوتنسين" ACE فى إنتاج مركب انجيوتنسين II .وحينئذ ـ ولدهشتنا ـ تبين أن إنزيم محول الانجيوتنسين ACE قد استمد جزءا من وظيفته التحكمية من قدرته على تثبيط مركب البراديكينين. إن حنش الجحور اللئيم ـ مدركا ذلك ـ يعطى بعض الببتيدات فى سمه لحماية البراديكينين من التثبيط!! وعلى ذلك فإن ببتيدات "عوامل تفعيل البراديكينين" BPF تسلب الجسم قدرته على استخدام إنزيم محول الانجيوتنسين ACE، إما برفع ضغط الدم بإنتاج انجيوتنسين (II)، أو بتلطيف عملية الخفض التى تقوم بها مادة التحكم الخاصة به؛ البراديكينين.

وبهذا الفهم، بدأت فرق من علماء البيولوجيا والكيمياء حديثا فى معالجة منهجية لقضية ارتفاع ضغط الدم، وهى أحد أكثر أسباب الوفيات الفجائية فى عالمنا المجهد. وقاموا بتحضير سلسلة من الببتيدات على نمط تلك التى وجدت فى سم الثعبان إلا أنها مصممة للاستخدام العلاجى. وجاء النجاح مع تحضير مركب كابتوبريل captopril، فهو يعمل كمثبط لإنزيم الانجيوتنسين ACE، ولقد أظهرت التجارب الاكلينيكية قدرته على تخفيض ضغط الدم المرتفع بشكل غير عادى. ولاعجب أن تضع مهنة الطب آمالا عراضا على مثبطات إنزيم محول الانجيوتنسين ACE لمعالجة هذا العالم المرتفع الضغط.

٣-هـ صــحة أفضل

Better Health

فى العقد التالى، سوف تساهم الكيمياء فى حل بعض من أهم مشاكل علوم الحياة [البيولوجيا] المعاصرة. إن جميع عمليات الحياة يتم تنظيمها بالتفاعل الكيميائى بين جزيئـات ضخمـة، وجزيئـات أصغـر منهـا ذات أنـواع تركيبية متباينة. وفى النهاية، فإن قدرتنا على التحكم فى الأحداث البيولوجية المعقدة، سوف تعتمـد علـى فهمنـا لما يحدث على المستوى الجزيئى، ولذلك فـإن الكيميـاء فـى موضـع يمكنهـا مـن تقديـم إسـهامات بعيـدة المـدى للفسيولوجيا والطب.

وتبين المناقشات التاليـة، كيـف أدى التقدم فـى المعـارف والتقنيـات الكيميائيـة إلـى اكتشـاف أدويـة جديـدة، ومحسنة، وإلى اكتشاف عقاقير علاجية فى السنوات الأخيرة، كما تشير إلى المجالات المتوقـع أن يحـدث فيهـا تطوير سريع فى المستقبل.

تطورات علمية ملحوظة فى السنوات الخمس عشرة الأخيرة

Notable Scientific Advances During the Last 15 Years

لقد حدثت تغيرات هامة فى السنوات الأخيرة فى الطرق المستخدمة لاكتشـاف مركبـات طبيـة جديـدة. كمـا حدث تقدم ملحوظ فى فهم كيفية تحكم التفاعلات الكيميائية فى العمليات البيولوجية وتنظيمها. ويؤدى مثل هـذا الفهم للآلية الكيميائية لتأثير الدواء إلى التوجه المنطقى لاكتشاف طرق علاج جديدة لتحل محل عمليات المسح [والانتقـاء] التقليديـة مـن خـلال التجربـة والخطـأ. وهنـاك جبهتـان هامتـان تسـتحقان أن نعـرض لهمـا: وهمـا مثبطات الإنزيم، والمتقبلات [الأعضاء الحسية].

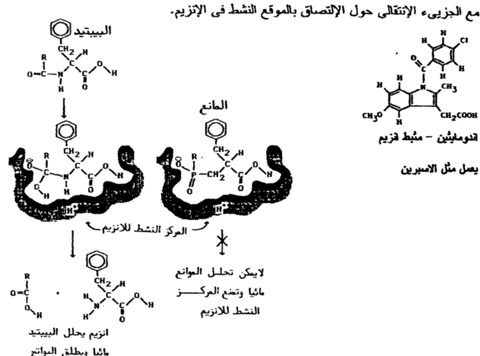
مثبطات الإنزيم Enzyme Inhibitors

الإنزيمات هى حفازات قوية، تعمل بطرق خاصـة جـدا. فهـى تسـاعد فـى أغلـب التحـولات الكيميائيـة فـى الحياة، بما فيها إنتاج الرسل الكيميائية التى تنظم عمليات الجسم. وتسمى هـذه الرسل الهرمونـات والمرسـلات

العصبية. وتعمل الهرمونات ـ في الحيوانات ـ في الدم، بينما تعمل المرسلات العصبيـة في الأمـاكن التي تقع بين الخلايا العصبية. وتعمل كل من الهرمونات والمرسلات العصبية على بعث رسائل في كل أنحاء الجسم لبدء الكيمياء للعديد من العمليات التي تحدث فـي الجسم، مثل تقلص العضـلات، وإفراز الادرينـالين. وأحد الطرق للتأثير في هذه الرسل، وبالتالي في العمليات التي تتحكم فيها، هو التأثير في الإنزيمات التـي تنتـج هذه الرسل.

وتسمى المادة التي تتدخل في تأثير الإنزيم "مثبط الإنزيم". ونحن نقطـع الآن خطـوات واسعة نحو تصميم مركبات تثبط الإنزيمات لأن فهمنا للإنزيمات قد وصـل إلـى المستوى الجزيئـي. وقد كـان لتحديد التركيبـات الجزيئية ـ من خلال الدراسات البلورية بواسطة الأشعة السينية عالية التشتت المعضدة بالحاسوب [الكمبيوتـر] ـ أهمية خاصة. كما كان دمج المعارف عن كيفية تعجيل الإنزيمات للتفاعلات الكيميائية مع المعارف الخاصـة بالتفاف البروتينات حول نفسها (التركيب الثلاثي tertiary stucture) مثمرا.

وهناك طريقتان لتصميم مثبطات الإنزيم تجري متابعتها الآن؛ تعتمد إحداهما على الاعتقاد بأن الإنزيمـات تعمل بتثبيت شكل إنتقالي أو بيني للجزيـء المتفـاعل، إذ يتم تصميم مركـب ليحاكي هـذا التـركيب الانتقـالي وتخليقه. ونظرا لأن المركب المحاكي يشبه المركب الانتقالي، فإنه يستطيع احتلال الموقـع النشـط فـي الإنزيـم وبالتالي يمنع تأثيره العادي. وتسمى هذه المركبات "بالموانع blockers". وهي تعمل عن طريق التنافس بنجاح مع الجزيء الإنتقالي حول الإلتصاق بالموقع النشط في الإنزيم.



الحالة الانتقالية لمثبط الإنزيم للتحلل المائي للبيبتيد

وتتضمن الطريقة الثانية - هى الأخرى - مركبا مصمما ليناسب المنطقة النشطة للإنزيم. ويتم - هذه المرة - تصميم المركب بحيث يتفاعل مع الإنزيم ليوقف نشاطه بشكل دائم. ويطلق على هذه المثبطات "الانتحارية" أو "المعتمدة على الآلية"، وهى تعمل عن طريق تعويق الإنزيم.

لقد تم تصميم مثبطات الإنزيم، وأظهرت فاعليتها فى علاج ارتفاع ضغط الدم، وتصلب الشرايين، وداء الربو مما يعد دليلا على استخداماتها الناجحة فى العلاج. والاسبيرين مثل شائع، فالمعروف الآن أنه يعمل بتثبيط إنزيم سيكلوأكسجنيز - yclooxygenase ونتيجة لهذا الفهم، فلقد تم تحضير عائلة كاملة من مثبطات السيكلوأكسيجنيز، مثل الإندوميثاسين indomethacin، ووجدت أنها فعالة طبيا فى منع الألم وتخفيف الورم.

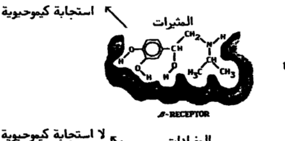
المتقبلات Receptors

هناك مجال بحث آخر مشابه يتعلق بما يسمى "بالمتقبلات"، وهذه الجزيئات الكبيرة مرتبطة باستثارة العمليات البيولوجية، وفيما يبدو فإنها لاتستطيع أداء وظيفتها حتى يتم تنشيطها بهرموناتها المناسبة. وهى تتعرف حينئذ على الجزيئات النشطة بيولوجيا وترتبط بها، مما يؤدى إلى تحفيز التفاعلات مع هذه الجزيئات والتحكم فيها، حيث يتم "الإمساك " بها بواسطة المتقبلات بطريقة استراتيجية.

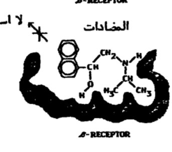
وحتى وقت قريب، درست المتقبلات بطرق غير مباشرة فقط. ولقد تم إختبار العديد من المركبات لمعرفة قدرتها على تنشيط العمليات البيولوجية أو منعها. واستخلصت الاستنتاجات حينئذ حول الخصائص البنائية المطلوبة فى الجزيىء ليلائم متقبل معين. وعلى مدى السنوات العشر - إلى السنوات الخمس عشرة الأخيرة، تم تطوير طرق أكثر قوة - باستخدام الجزيئات المشعة - التى تسمح بتقييم أسهل للمتطلبات البنائية لربط المتقبلات. وبالإضافة إلى ذلك، فلقد كانت الطرق الفيزيوكيميائية (الرنين النووى المغناطيسى، والتحليل الطيفى) مفيدة فى فصل جزيئات المتقبل وتشخيصها. ولقد تم تعريف نوعين من العوامل التى ترتبط بالمتقبلات، تسمى المثيرات والمضادات. والمثيرات agonists مركبات تثير استجابة بيولوجية، وتشمل الهرمونات الطبيعية، والمرسلات العصبية، بالإضافة إلى الأدوية التى تم تخليقها بواسطة الكيميائيين. وعلى الصعيد الآخر، فإن المضادات antagonists هى مركبات توقف الاستجابات البيولوجية عن طريق الارتباط بمتقبل فتمنع بذلك المثير من الارتباط والقيام بوظيفته.

وتستطيع بعض الرسل الكيميائية الارتباط بأكثر من نوع واحد من المتقبلات، وهى بذلك تشارك فى أكثر من نوع من التفاعلات البيولوجية. وعلى سبيل المثال، فإن الهيستامين يبدأ فى إثارة تفاعلات الحساسية بالارتباط مع متقبل يرمز له H_1، إلا أنه يساعد على إفراز الحمض المعدى فى المعدة وذلك بتنشيط مايسمى بالمتقبل H_2. ويسبب الحمض المعدى الزائد عن الحد تلفا شديدا لبطانة [جدار] المعدة، وتنتج عنه القرحة.

ولكن تم اكتشاف دواء يعمل كمضاد للمتقبل H2 على وجه الخصوص. ويقوم هذا الدواء ـ المسمى سيمتيدين ـ بالارتباط بمتقبل H2 وإيقافه منتجا حمضا معديا بكمية أقل، ومسببا راحة كبيرة للمريض.



لاتنتج المضادات الحيوية استجابة ولكنها ترتبط بمتقبل وتمنع وصوله إلى المثير.



نوعان من ارتباط الأدوية بالمتقبلات

ولقد ظهر أن نوربينفرين Norepinephrine ـ الرسول الكيميائى لذلك الجزء من الجهاز العصبى الذى يتحكم فى سريان الإدرينالين ـ يرتبط مع أربعة أنواع على الأقل من المتقبلات المعاونة فى أنواع عديدة من الاستجابات البيولوجية. وقد أثبتت المركبات التى تعمل كمضادات نوعية أهميتها فعلا فى معالجة أمراض الأوعية القلبية، والسرطان، واضطرابات الجهاز العصبى المركزى، واضطرابات الغدد الصماء.

سيمتيدين - يتحكم فى قرحة المعدة

$$CH_3-NH-\underset{}{\overset{N-CN}{\overset{\|}{C}}}-NHCH_2CH_2-S-CH_2-\text{(4-methylimidazol-5-yl)}$$

وهذه الموضوعات ـ تثبيط الإنزيم ووظيفه المتقبل ـ لها تطبيقات واسعة. وسوف تظهر هذه الموضوعات المرة تلو المرة فيما نحن نتجه الآن نحو أمثلة توضح مدى التقدم الكيميائى الذى تم تحقيقه فى السنوات الأخيرة فى تطوير عوامل علاجية جديدة.

بحوث المضادات الحيوية Antibiotic Research

مضادات البكتيريا Antibacterials

قبل نشوب الحرب العالمية الثانية، كانت أميدات السلفون Sulfonamides هى العوامل الوحيدة الفعالة المتوفرة المضادة للبكتيريا. وفى خلال الحرب العالمية الثانية وبعدها، كان لبحوث المضادات الحيوية تأثير رئيسى فى خفض معدلات المرض فى كل من الإنسان والحيوان.

وخلال الفترة من عام ١٩٤٥ إلى عام ١٩٦٥، استخدمت مركبات البنسلين على نطاق واسع، كما تم اكتشاف السيفالوسبورينات cephalosporins (مجموعة من الفطريات المضادة للبكتريا). ولقد تم استخدام مركبات التتراسيكلين tetracyclines، والكلورامفينيكول chloroamphenicol، والإرثرومايسين erthromycin، وجليكوسيدات الأمين aminoglycosides فى علاج الأمراض المعدية. واكتشفت أيضا - إلى جانب المضادات الحيوية التى يتم الحصول عليها بالتخمر - مضادات البكتيريا التى صنعها الإنسان مثل حمض الناليديكسيك nalidixic، ومركبات النيتروفيوران :nitrofuranes كما بذل خلال العشرين عاما الماضية الكثير من الجهد لتوسيع مجال المضادات الحيوية المتوافرة، وزيادة فاعليتها وأمانها، مما تطلب التعرف على نواتج تخمر جديدة، وإجراء تغيرات كيميائية لتحسين النواتج الطبيعية التى لا تعتبر مثالية وتحتاج إلى تعديل (شبه التخليق)، بالإضافة إلى إدخال أنواع تركيبية جديدة عن طريق التحضير. وتتضمن أنواع البنسلين الأحدث، شبه المخلقة، عوامل ليست نشطة ضد البكتيريا الشائعة فقط، بل فعالة أيضا فى مقاومة مجموعة *السودوموناس seudomonas* من البكتيريا التى تمثل مشكلة متزايدة فى بيئة المستشفيات. ولقد تم تعديل السيفالوسبورينات البدائية بنجاح لتمدنا بمركبات جديدة لها فوائد متباينة مشهودة، وفاعلية عالية مقرونة بأمان متزايد.

ولقد تركز الكثير من الجهد المبذول فى بحوث المضادات الحيوية فى مشكلة تطوير المقاومة، خاصة فى بيئة المستشفيات. ولسوء الحظ فإن المضادات الحيوية قد تصبح غير فعالة حين تستطيع البكتيريا تقوية مقاومتها لها بمرور الوقت. فعلى سبيل المثال، تستطيع أنواع معينة من البكتيريا أن تكتسب القدرة على إنتاج إنزيمات تقوم بوقف نشاط المضاد الحيوى. ولقد حدث تقدم فى تصميم المثبطات وتخليقها لإبطال مفعول هذه الإنزيمات البكتيرية. وهناك بكتيريا أخرى قد تصبح مقاومة للمضادات الحيوية بمنعها للعامل المضاد للبكتيريا من دخول الخلية البكتيرية. وهنا، مرة ثانية، حدث بعض التقدم بواسطة كل من التعديلات شبه التخليقية واكتشاف عوامل جديدة.

مضادات الفيروسات Antivirals

الفيروسات هى أصغر الكائنات الحية المسببة للعدوى. وعلى الرغم من أن العلاج الكيميائى المضاد للفيروسات ما زال فى مراحله الأولية بالمقارنة بالعلاج بالمضادات البكتيرية، إلا أن بعض الإنجازات قد تحققت. ولاتحتوى الفيروسات على الكثير من المعلومات الجينية [الوراثية]، ولذلك فهى لا تظهر إلا بعض الخطوات الكيموحيوية الفريدة التى يمكن أن تكون أهدافا لوسيط كيميائى. وتستولى الفيروسات على خلايا العائل وتسيطر عليها حتى تستطيع أن تحيا وتتكاثر، ويعنى ذلك - لسوء الحظ - أن أغلب الخطوات فى

البيولوجيا الفيروسية متطابقة مع العائل الثديى، أو قريبة الشبه منه. ومن ثم فإنه يصعب مهاجمة الفيروس بواسطة العلاج الكيميائى بدون تعريض العائل أيضا للخطر. وحتى يمكن اكتشاف وسيط كيميائى علاجى آمن، فإنه من الضرورى تعيين مسار كيميائى حيوى بحيث يكون فريدا بالنسبة للخلية المصابة بالفيروس. وتمثل إنزيمات بوليميراز حمض الخلية النووى "دنا DNA" الفيروسى مثل هذا الهدف، فهذه الإنزيمات مشاركة فى تحضير الأحماض النووية الفيروسية. وهناك أمثلة معروفة من المركبات التى تعمل كمثبطات لبوليمراز الفيروس، إلا أن هذه المركبات غالبا لا تكون مناسبة إلا للاستخدامات الموضعية. فيكون عقار اسايكلوفير Acyclovir المضاد للقوباء فعالا إما فى حالة استخدامه موضعيا، أو بعد تعاطيه عن طريق الفم، أو بالحقن الوريدى. ويعزى أمانه النسبى فى الواقع إلى أن الإنزيمات الخلوية لا تعيره انتباها تحت الظروف العادية، ولكن فى وجود بعض الإنزيمات الفيروسية، يتحول اسايكلوفير إلى عقار يمنع تحضير حمض الخلية النووى "دنا DNA" بواسطة الفيروس.

اسايكلوفير ـ عقار فعال ضد القوباء

أمراض الأوعية الدموية فى القلب

Cardiovascular Disease

تعتبر أمراض القلب والأوعية الدموية السبب الرئيسى حاليا لحدوث الوفيات فى الولايات المتحدة الأمريكية . ولذلك فإن إرتفاع ضغط الدم، وإرتفاع مستويات الكلستيرول، قد أصبحا موضوع بحث مكثف.

إرتفاع ضغط الدم Hypertension

انخفضت معدلات الوفيات الناجمة عن أمراض القلب المزمنة فى الولايات المتحدة الأمريكية بنسبة ٢٠٫٧٪ بين عامى ١٩٦٨ و ١٩٧٨. ومما لا شك فيه أن التحسن فى التحكم فى الارتفاع الشديد ـ أو المعتدل ـ فى ضغط الدم قد ساهم فى حدوث هذا الانخفاض فى الولايات المتحدة الأمريكية.

ولقد كان للعقاقير البدائية لارتفاع ضغط الدم آثار جانبية خطيرة، حتى أنها لم تكن تستخدم إلا حين يصل ضغط الدم إلى مستويات تشكل تهديدا للحياة. أما الآن فتستخدم بكثافة أنواع عديدة من العوامل المضادة لضغط الدم المرتفع لعلاج إرتفاع ضغط الدم البسيط والمعتدل، وبقليل من الآثار السلبية.

والأدرينالين هرمون ينشط حركة الأعصاب الذاتية، بما فيها تلك التى تحافظ على ضخ القلب للدم. ويتم تنظيم إفرازه عن طريق مايسمى بالجهاز العصبى الادرينرجينى. وبينما يبقى السبب فى إرتفاع ضغط الدم المتكرر مجهولا، إلا أنه من المعروف منذ فترة طويلة أن الجهاز العصبى الادرينرجينى ورسوله الكيميائى ـ نوربينفرين norepinephrine ـ يلعبان دورا رئيسيا فى تنظيم ضغط الدم ووظائف القلب. وعلى مر السنين، زود الكيميائيون الأطباء بالكثير من مضادات إرتفاع ضغط الدم المفيدة والتى تؤثر فى نشاط النظام الأدرينرجينى. والمعروف أن مركب α ـ مثيل دوبا α -Methyldopa العظيم الفائدة فى علاج ارتفاع ضغط الدم، يعمل داخل الجهاز العصبى المركزى بواسطة متقبل ادرينرجينى. ولقد أتاحت المعرفة بأن النوربنفرين يؤثر فى العديد من الأنواع الفرعية المختلفة من المتقبلات، تصميم مركبات تخفض ضغط الدم بآليات مختلفة.

وهناك مركبان يستخدمان بكثرة ويمنعان تأثير النوربنفرين هما التيمولول Timolol والبروبرانولول Propranolol. وهما يوفران علاجا فعالا لبعض اضطرابات القلب، كما أظهرا أيضا أنهما يقللان من خطر الوفاة، وتكرار حدوث الأزمة القلبية [الذبحة الصدرية.] كما أصبح التيمولول أيضا هو العلاج الرئيسى للجلوكوما ـ وهو مرض يصيب العيون.

تيمولول جيد للذبحات الصدرية والجلوكوما

هناك نوعان آخران من المركبات المضادة لإرتفاع ضغط الدم يشملان "معوقات قناه الكلسيوم calcium channel blockers " (وهى فعالة أيضا ضد الأزمة القلبية والذبحة الصدرية)، وما يسمى بمثبطات إنزيم محول الانجيوتنسين ممثلة فى كابتوبريل Captopril، وإنالابريل .Enalapril وهما يعطيان أيضا أملا كبيرا فى علاج قصور القلب.

واكتشف الكيميائيون العاملون مع البيولوجيين ـ حديثا جدا ـ مجموعة من البيبتيدات التى يتم إفرازها فى القلب وتعرفوا عليها، وقاموا بتخليقها. ولقد سميت هذه البيبتيدات (عوامل أذين القلب الصوديومية). ويتم فحص خواصها البيولوجية الآن لتحديد فوائدها المحتملة فى خلق عوامل علاجية جديدة. ونحن نعرف مسبقا أن هذه المركبات تقوم بزيادة إفراز البول لاسترخاء الأوعية الدموية، ولخفض ضغط الدم.

تصلب الشرايين Atherosclerosis

والتهديد الثانى الرئيسى للأوعية الدموية هو ارتفاع الكولستيرول فى الدم بشكل غير مناسب، ولقد جرت بحوث مكثفة لسنوات طويلة من أجل الحصول على عقاقير آمنة وفعالة تؤدى إلى خفض مستويات الكولستيرول إلى المستويات الطبيعية، وذلك إما بمنع تخليق الكولستيرول فى الجسم، أو بالعمل على تكسيره. وإنزيم HMGCoA المختزل [ريدكتاز] هو إنزيم حساس فى الخطوات المؤدية إلى تكوين الكولستيرول بواسطة الكبد. وقد أمكن توفير العلاج الفعال لارتفاع الكولستيرول لأول مرة بواسطة مثبط إنزيم جديد ومثير، يعمل على MHGCoA ريدكتاز.

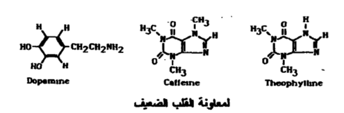
إنزيم حساس فى تكوين الكولستيرول

CoA, S, OH, CH_3, O^-, O=C, C, C=O, CH_2, CH_2

3-Hydroxy-3-Methyl Glutaryl CoA

فشل القلب Heart Failure

على مدى القرنين الأخيرين، بقى زهر الكشاتبين [الديجيتال digitalis] دواء محوريا فى علاج قصور القلب على الرغم من آثاره الجانبية الخطيرة. وما زالت البحوث مستمرة للحصول على مواد أقل منه سمية بينما تعين أيضا عضلات القلب الضعيفة على أداء وظيفتها. والبديل الذى تم بحثه باستفاضة كان من خلال زيادة معدلات أدينوسين أحادى الفوسفات الحلقى cyciic adenosine monophosphate (cAMP)، الذى ينشط انقباض القلب. ويمكن الحصول على الزيادة فى مستويات أدينوسين أحادى الفوسفات الحلقى (cAMP) فى الخلايا مباشرة بواسطة مواد مثل البرينالترول prenalterol، الدوبامين dopamine، والدوبيوتامين dobutamine، أو بطريق غير مباشر بالكافين caffeine، أو الثيوفيللين theophylline، الذى يوقف الإنزيم المسئول عن تثبيط نشاط أدينوسين أحادى الفوسفات الحلقى cAMP وهو فوسفو داى إستراز (POE).



لمعاونة القلب الضعيف

فى خلال السنوات العشر الأخيرة، تم استبدال العلاج التقليدى لقصور القلب المحتقن باستخدام الديجيتالس Digitalis و مستدرات البول ـ أو تعضيده ـ بالأدوية التى ليس لها تأثير مباشر فى القلب، إلا أنها تزيد من كفاءة ضخ القلب للدم عن طريق تمديد الأوعية الدموية أو توسيعها. ومن المتوقع أن يكون لهذه **الموسعات للأوعية الدموية** (مثل كابتوبريل والاينالابريل السابق ذكرهما) تأثير محسوس فى علاج فشل القلب المتضخم خلال العقد التالى.

إختلال نبضات القلب Arrhythmia

أحد علل القلب الشائعة الأخرى هى عدم الانتظام فى قوة نبضة القلب وإيقاعها، وهناك عقاران من الأدوية الشائعة الاستخدام المضادة لاختلال ضربات القلب فى الوقت الحاضر؛ هما كوينيدين quinidine وديجيتاليس، ويرجع أصلهما إلى أكثر من مائتى عام مضت، فلقد استخدم هذان المركبان منذ القرن الثامن عشر لعلاج تلك الحالات المتمثلة فى إيقاع غير طبيعى للقلب والتى قد تؤدى إلى الوفاة. ونحن نحقق الآن تقدما بتحديد كيفية عمل المركبات الكيميائية. فإن دورة ضخ القلب للدم تبدأ بانتظام عن طريق إشارات كهربية تتضمن حركة أيونات الصوديوم والكالسيوم (Ca^{2+}, Na^{+}). ولقد تم اكتشاف الأدوية التى توقف نشاط قناة أيون الصوديوم (الكوينيدين quinidine، والبروكايناميد procainamide، والليدوكايين lidocaine)، أوالتى تثبط عمل قناة أيون الكلسيوم (فراباميل verapamil)، أوتثبط النشاط السمبتاوى [الانجذابى] (البروبرانولول والتيمولول)، أو التى تطيل نبضة العصب (أميودارون amiodarone)، وهى تشكل أساس العلاج الحالى لاختلال ضربات القلب وتشير إلى الإتجاه المنطقى للعلاج.

كوينيـــدن

فراباميللى

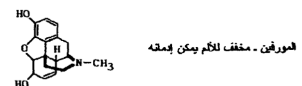
إخماد حركة الأيونات يمكن أن يسيطر على ضربات القلب.

الأدوية المؤثرة فى الجهاز العصبى المركزى

Drugs Affecting the Central Nervous System (CNS)

تقدر التكاليف المباشرة للعناية بالأمراض العقلية بحوالى ١٥ فى المائة من إجمالى الإنفاق القومى على الرعاية الصحية فى الولايات المتحدة الأمريكية. ويتلقى نحو ٢ر٢٪ من الأمريكيين علاجا من الاضطرابات العقلية أو العاطفية كل عام. ولقد مكنت مضادات الاكتئاب antidepressants والمهدئات tranquilizers الرجال والنساء من العيش حياة مثمرة ومن أداء أعمالهم باقتدار.

لقد تم اكتشاف العوامل العلاجية البدائية للأمراض العقلية من خلال اختبارات التجربة والخطأ الإكلينيكية. ولم يتح ذلك إلا تقدما بطيئا، حيث خلق الكيميائيون مركبات متعلقة بالأمراض العقلية، ولها تأثيرات علاجية مرغوبة. إلا أن الكيميائيين الذين يعملون مع علماء الحياة المختصين بالأعصاب بدأوا حديثا فى معرفة الآليات الكيموحيوية التى تعمل بها هذه الأدوية. ونتيجة لذلك، فلقد تم الآن اكتشاف اتجاهات بديلة لتحقيق التأثيرات العلاجية فى الأمراض النفسية، والاكتئاب، والقلق.



المورفين ـ مخفف للألم يمكن إدمانه

من بين أهم مسكنات الألم (المغيبات) التى تؤثر فى الجهاز العصبى المركزى؛ تلك التى تشتق من الخشخاش [أبو النوم] (opium poppy). ولقد تم استبدال المورفين ـ وهو مستحضر أفيونى مخفف للألم شائع الاستخدام بعقاقير مخلقة لا تسبب الإدمان بنفس القدر، وتنطوى على آثار جانبية أقل. وبالإضافة إلى ذلك، فإن

العقاقير المفيدة فى علاج إدمان الهيروين، والأفيون، والمورفين قد أصبحت متوفرة الآن. ولقد تم - منذ عشر سنوات - عزل نوعين من البيبتيدات من المخ، ووجدت أنها تسبب تأثيرات مشـابهة لتـأثيرات المورفين. وتـم حينئذ تشخيص هذين المركبين - الذى أطلق عليهما إنكفالينات enkphalins - كيميائيـا، وتخليقهمـا. ولقد أدى هذا الاكتشاف إلى إحداث تأثير هائل فى بحوث الجهاز العصبى المركزى.

سلسلة ببتيد ليوسين انكيفالين - مخفف جديد للألم

Try — Gly — Gly — Phe — Leu

إن عـلاج مـرض باركنسـون [الشـلل الرعاشـى] هـو مثـال واضـح للطـرق الكيميوحيويـة لعـلاج الجهـاز العصبى المركزى. ويشخص مرض باركنسون باختلاج [رعشة] العضلات المصحوب بالشلل، ويسـببه نقص مركب الدوبامين (Dopamine). ويتم علاجه بالليفودوبا levodopa الذى يستطيع التغلغل إلـى المـخ، ويتحـول هناك إلى الدوبامين dopamine بواسطة إنزيم دوبا ديكربوكسـيليز. وحـدث تقـدم آخـر حين خلـط الكيميـائيون مركب كاربيدوبا مع مركب ليفودوبا، حيث إن الكربيدوبا يمنع الليفودوبا من الأيض خارج المخ، مما لا يسمح للمادة النشطة بالتكون إلا فى المكان المرغوب تكونهـا فيـه؛ أى فـى داخـل المـخ. ويتم بالتـالى خفض الآثـار الجانبية إلى أدنى درجة.

HO
HO — [ring] — CH_2 — C(CH_3)($NHNH_2$) — COOH

سى-كاربيدوبا يسهل علاج مرض الشلل الرعاشى بواسطة ل-دوبا

لقد قطعنا خلال العقد الماضى خطوات واسعة نحو فهم عملية الإشارات الكيميائيـة داخـل الجهـاز العصبـى المركزى للثدييات. فمنذ عشر سنوات، كـانت هنـاك فقـط ثمانيـة أو تسعة مـن مركبـات الأمينـات الأحاديـة أو الأحماض الأمينية المعروفة التى تبدو مرسـلات عصبيـة. والآن، أضيفـت إلـى القائمـة أكـثر مـن أربعين مـن البيبتيدات الصغيرة، لكل منهـا وظيفـة إرسـال محتملـة. والفرص المتاحـة للتقدم الهـام فـى العـلاج مـن خـلال البحوث الكيميائية والبيولوجية المشتركة واعدة جدا.

بحوث السرطان Cancer Research

تلى مجموعة الأمراض المعروفة إجمالا بالسرطان أمراض الأوعية الدموية مباشرة كسبب للوفاة فى الولايات المتحدة الأمريكية، حيث يحتمل أن يصيب السرطان واحدا من كل أربعة أشخاص أحياء اليوم. ويشخص السرطان بنمو يتعذر التحكم فيه للخلية فى الجسم. ومما يدعو إلى الرضى أن بحوث السرطان قد دخلت فى طور مثمر. ويمكن تقسيم التطورات الحديثة فى هذا المجال بشكل ملائم إلى تلك التى تتناول فهمنا لأصل السرطان - التسرطن carcinogenesis - وتلك التى تتعلق بمعالجة السرطان من خلال العلاج الكيميائى.

التسرطن Carcinogenesis

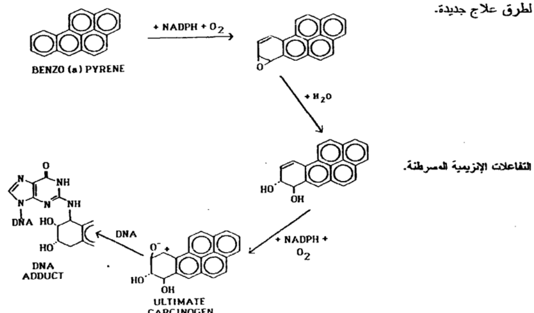
لقد أدى الإكتشاف - فى حقبة الثلاثينيات - فى النهاية بأن المركبات العضوية تستطيع العمل كمسرطنات فى حيوانات التجارب إلى معرفة عدد من المركبات التى لديها القدرة على إحداث سرطان فى أنسجة جسم الفئران، والجرذان، والثدييات الأخرى فيما لو استخدمت بجرعات زائدة. ونجد اليوم أن بعض الكيماويات الطبيعية، وبعض الكيمياويات المخلقة الموجودة فى البيئة، قد أصبحت موضع شك بأنها تستطيع أن تسبب سرطانا فى الإنسان، ولذلك فإن الاهتمام بالكشف عن هذه العوامل الوسيطة، وكيفية عملها، قد تزايد بدرجة عظيمة.

ولقد تم ترسيخ العديد من الحقائق الهامة حول المركبات المسببة للسرطان [المسرطنة] قبل عام ١٩٦٥، حيث وجد أن هناك مسرطنات كيميائية عديدة مختلفة ترتبط تساهميا مع الجزيئات الخلوية الكبيرة (البروتينات، وحمض الخلية النووى "رنا RNA"، وحمض الخلية النووى منقوص الأكسجين "دنا DNA")، ووجد أن ذلك الارتباط متصل بعملية إحداث السرطان. ولقد هيأت هذه النتائج الساحة لمزيد من البحوث التعزيزية.

إن أغلب المسرطنات الكيماوية المعروفة هى فى الواقع "مسرطنات أولية pro-carcinogens"، وبعبارة أخرى، فلابد من تفعيلها فى الجسم لتكون جزيئات فعالة كيميائيا تعرف بالمسرطنات النهائية. فعلى سبيل المثال فإن بنزو(أ) بيرين benzo(a)pyrene، وهو مسرطن أولى، يدخل فى سلسلة من التفاعلات المحفزة إنزيميا لإنتاج مسرطن نهائى، ويترابط حينئذ مع حمض الخلية النووى "دنا DNA". ويسمى هذا الجزيىء المشترك - من حمض الخلية النووى "دنا DNA" مع المسرطن المرتبط به - ناتج إضافة حمض الخلية النووى "دنا DNA". وهذه المسرطنات النهائية هى التى تتفاعل مع الأحماض النووية، والبروتينات فى الخلايا، لتقوم بإحداث خلل فى وظائفها الطبيعية فى نمو الخلايا. ولقد تم التعرف على النظم الإنزيمية الرئيسية التى تقوم بتحويل مسرطنات أولية، ودراستها.

إن الأسس الكيميائية للتفاعلات المكونة لنواتج إضافة المسرطن - دنـاDNA مفهومـة جيدا، إلا أن مـالم يتم توضيحه بعد هو كيف تسبب، نواتج الإضافة تلك، السرطان فعليا فى الحيوانات. ومن المعروف - على الرغـم من ذلك - أنه حين يتم تمثيل هذه المسرطنات كيميائيا بالجسم، فإن النواتج النهائية قد تسبب تغيرات فى حمض الخلية النووى "دنا DNA" (تأثيرات مطفرة) [محدثة تحولات جينية] للخلايا البكتيرية والحيوانية. وهناك علاقـة بين المركبـات المطفرة وتلك المسرطنة - وإذا أمكن إثبـات أن مركبـا مـا مطفر، فمن المحتمل أن يكـون مسرطنا. ويمكن إجراء هذا التقويم بشكل نمطى متكرر فى المختبر عن طريق "اختبار آمس Ames test" الذى يستخدم سلالة خاصة من مزرعة *سالمونيللا* بكتيرية. ولكن ليست كل المطفرات مسرطنات، وهناك مطفرات طبيعية عديدة موجودة فى الوجبة الغذائية العادية.

وحين تصبح الخلايا **خبيثة**، فإنها تنمو بطريقة غير طبيعية، وتعتبر مهددة للحيـاة. ولعل أكثر التطـورات الحديثة أملا - وبالقطع أكثرها إثارة فى بحوث السرطان - هـو إدراك أن بعض الجينـات فـى الخلايـا الطبيعية تكون مرتبطة بشكل وثيق بتطور الورم. والأهم من ذلك، أن هذه الجينات تشـبه جينـات مـن فيروسـات معينـة (جينات الأورام السرطانية oncogenes) أو تماثلها تماما، حيث تحـول جينـات السـرطان الخلايـا العاديـة إلـى خلايا خبيثة. ويستطيع الكيميائيون المتخصصون فـى الكيميـاء العضويـة تحديد (١) تتـابع ترتيـب النيكليوتيد للجينه الطبيعية والجينه الورمية و (٢) تتابع ترتيـب الأحمـاض الأمينيـة فـى البروتينـات المصنوعـة مـن هذه الجينات. وقد يؤدى مجرد تغيير نيوكليوتيد واحد فى جينة مـن خليـة مثانـة، أو قولـون، أو رئـة، إلـى استبدال حمض أمينى معين بآخر فى الجينة الناتجة، مما يجعل خلية طبيعيـة - إلا فيمـا عدا ذلك - تتحـول إلـى خليـة خبيثة. والإنجاز الهائل هو أننـا نفهم الآن - **علـى أسـاس جزيئـى** - الفـارق بيـن البروتين فـى خليـة طبيعية والبروتين فى خلية خبيثة، فى بعض تحولاتها على الأقل. ويقترب بنا هذا النوع من الفهم إلى التطور المنطقى لطرق علاج جديدة.



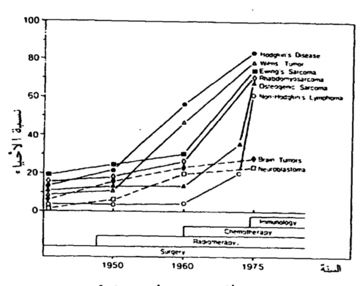
التفاعلات الإنزيمية المسرطنة.

العلاج الكيميائى Chemotherapy

لقد كانت المركبات المستخدمة فى علاج السرطان مواد سامة أصـلا، استخلصت من مصـادر طبيعيـة أو ذات أصل تخليقى. وكان دور الكيميائى المشتغل فى مجال الطب هو تصميم عقاقير جديدة ذات قيمـة علاجيـة محسنة، وتخليقها. فتم استخلاص العديد من وسـائط مضـادات الأورام الجديدة ذات الأهميـة الاكلينيكيـة من كائنات دقيقة فى الخمسة عشر عاما الأخيرة، وحدد تركيبها الكيميائى. ولقد أصبح ممكنا تحضير مركبات شبه مخلقة لها تأثيرات جانبية سامة مخففة فى عدد من فصـائل هذه المركبـات. وتتداخل بعض هذه المضـادات الحيوية مع الحمض النووى "دنا DNA" فى الخلية الخبيثة وذلك بالتخلل فى لفائف حلزون الحمض النووى "دنـا DNA" اللولبية. ولقد أعطت هذه الآلية نموذجا لتصميم مركبات تخليقية جديدة هى الآن فى مرحلة التجريـب الاكلينيكى.

وسمى أول وسيط تخليقى مضاد للسرطان خـردل النيتروجين nitrogen mustard، وهـو يعمـل بالتـأثير القلوى ـ أى بالكلة حمض الخلية النووى "دنا DNA". وتم فيما بعد تحضير مركبات شبيهة تعمل بانتقائية أعلى على حمض الخلية النووى "دنا DNA" المصاب بالمرض فقط، لتعطى عقـاقير أكثر فاعليـة مثـل السيتوكسـان cytoxan. وتم تصميم أحد مجموعات الأدوية المضادة للسرطان المنتشرة الاستخدام المعروفة بأنها "مضـادات نواتج الأيض" على غرار المواد الطبيعية التى تبطل عمليات الأيض. وتجعل مركبات أخرى ذات جاذبية عالية للإلكترونات ـ مثل ميزونيدازول misonidazole ـ الخلايا السرطانية أكثر حساسية للعلاج الإشعاعى.

وهناك حوالى أربعين وسيطا مضادا للسرطان ثبت أنها مفيـدة إكلينيكيـا. ولقد نتجت النجاحـات العلاجيـة الهامة من العلاج المركب باستخدام عقارين ـ أو أكثر ـ معـا. وعلـى سبيل المثـال، ففـى عـام ١٩٦٣، كـانت المراحل المتقدمة من مرض هودجكين Hodgkin [ورم فى الغـدد الليمفاويـة] فـى البـالغين مستعصية الشفاء، ولكن اليوم استعاد واحد وثمانون فى المائة من المرضى صحتهم بواسطة العلاج المركـب، ويمكـن الوصـول الى الشفاء الكامل أيضا فى سبعة وتسعين فى المائة من حالات الأطفـال المصـابين بلوكيميـا الخلايـا الليمفاويـة الحادة [إبيضاض الدم]. وفى خلال الأعوام الثلاثين الماضية، تم تحقيق أعظـم تقدم فـى العـلاج الكيمـاوى فـى معالجة السرطان لدى الأطفـال، فلقد ارتفعت نسبة الحيـاة فـى الأطفـال المبتلين بـأنواع عديـدة مـن الأورام السرطانية من أقل من عشرين فى المائة إلى مايزيد عن ستين فى المائة.



الناجون من الأطفال المصابين بأورام سرطانية

ومازالت هناك حاجة ملحة لأدوية مضادة للسرطان أكثر فاعلية وأقل سمية لتستخدم ـ على وجه الخصوص ـ فى علاج الأورام الجامدة بطيئة النمو، وسرطان الرئة، وأورام المخ. ويعمل متخصصو المناعة ومتخصصو بيولوجيا الخلية على اكتشاف اختلافات بين أسطح الخلايا الطبيعية وخلايا الأورام، مما قد يؤدى إلى إتجاهات جديدة لتصميم الدواء. وبالإضافة إلى ذلك، فسوف يلعب الكيميائيون دورا حساسا فى البحث عن العقاقير التى تستطيع أن تثير الاستجابة المناعية للعائل.

أمراض الالتهابات والأمراض المناعية والأجهزة الدفاعية

Inflammatory and Immunological Diseases and Defence Systems

تعتبر الأمراض الالتهابية والأمراض المناعية ـ مثل مرض النقرس والروماتزم ـ مشكلات صحية رئيسية، فهى تؤثر فى سبعة فى المائة من التعداد الكلى [الأمريكى]. ولقد مكن عزل الكورتيزون، وتشخيصه، وتخليقه الجزئى ـ فى حقبة الأربعينيات ـ الأطباء من تحقيق الاكتشاف الخطير لتأثيره الفعال المضاد للالتهابات. ولقد تلى تلك الحقبة اكتشاف عائلة من العقاقير المضادة للالتهاب/ المسكنة، التى لاتحتوى على استرويدات ـ ممثلة بالإندوميثاسين indomethacin ـ والمنتشرة الاستخدام اليوم. ولقد ظهر أن الآلية الكيموحيوية لعمل هذه المركبات ـ مثل تلك الخاصة بالأسبرين ـ هى تثبيط إنزيم سيكلوأكسجنيز cyclooxygenase. ولقد أعطت الاسترويدات المضادة للأورام ومثبطات السيكلوأكسجنيز فوائد طبية عظيمة، إلا أنها لا توقف نمو أمراض مثل النقرس الرومتزمى. وفى كل الأحوال فإدراك أن العديد من الأمراض الإلتهابية تمثل اضطرابات فى الجهاز المناعى كان له أهمية خاصة. وتمدنا الكيمياء بالفرصة لنفهم الأساس الكيميائى لهذه الأحداث.

إن الجهاز المناعى هو ذلك الجزء من جسم الكائن الحى الذى يحارب المرض وغزو الأجسام الغريبة. ففى الأعوام العشرين الماضية، تم معرفة الكثير عن مجموعة الإنزيمات والبروتينات الأخرى، التى تساعد أجسامنا على الحكم بوجود جسم غريب، والتى تنسق الاستجابة لوجوده. وإنتاج مضادات الأجسام هو أحد أشكال هذه الاستجابة. ويتم إنتاج الجزيئات المضادة للجسم فى الدم بواسطة خلايا البلازما، التى تأتى بدورها من خلايا الدم البيضاء. وتعمل مضادات الأجسام على معادلة البروتينات الغريبة أو السكريات العديدة (السكاكر) polysaccharides الموجودة فى الدم، والتى قد تسبب المرض. ولقد قام الكيمياتيون بمساهمات عظيمة نحو فهم طبيعة جزيئات مضادات الأجسام، بداية من إظهار أنها بروتينات، ثم التحديد الفعلى لتراكيبها الكيميائية، وكذلك تلك التراكيب الخاصة بالجينات التى تصيغ شفرة [تشفر] البروتينات. ولقد بزغت من ذلك صورة عن تصميم الطبيعة لهذه الجزيئات، فهى تحتوى على"مجال متغير" يختلف فيه تتابع الحمض الأمينى طبقا لأى من المواد الغريبة التى يهاجمها مضاد الجسم، ولها "مجال ثابت"، والذى يبقى أساسا ثابتا لأغلب مضادات الأجسام. ويتعرف المجال المتغير للجزيىء المضاد للجسم على دخلاء محددين ويربطهم، بينما يختص المجال الثابت بالإزالة الفعلية للمواد الغريبة. وتفتح هذه المعارف سبلا بحثية جديدة واعدة. ولقد أكدت الحاجة لتطوير علاجات ناجعة لمرض نقص المناعة المكتسب (الإيدز AIDS) المطلب الملح للتقدم فى هذا المجال.

التقدم فى التحكم فى الخصوبة وحث الخصوبة

Advances in Fetility and Fertility Induction

لقد تقدم فهمنا لدورة التناسل فى الإنسان بشكل كبير حين اكتشفنا دور غدة الهيبوثالاموس hypothalamus [ماتحت المهاد فى المخ]، والغدد النخامية، وكلاهما فى العمق الداخلى للمخ. وتنتج هذه الأعضاء الهرمونات، والمرسلات العصبية، لتسيطر على دوره التناسل. ويتم إفراز هرمونات أخرى فى أماكن أخرى فى الجسم استجابة لهذه الرسل الكيميائية الهيبوثالامية أو النخامية. وبالتالى، فإن جسم الإنسان يتحكم فى مدى واسع من الاستجابات، بدءا من جعل البويضة تفرز من المبيض، إلى بدء إنتاج لبن الثدى. وحين حدد الكيمياتيون التركيب الجزيئى لهذه الهرمونات، أصبح ممكنا البدء فى التأثير فى الخصوبة، والتأثير بالتالى فى قدرة الجسم الإنسانى على التناسل.

لقد استخدمت موانع الحمل - أو حبوب تنظيم الحمل - عن طريق الجهاز الهضمى فأحدثت تأثيرا هائلا فى التحكم فى تعداد السكان على مستوى العالم. وتتكون هذه الموانع من مجموعتين من المركبات تسمى الاستروجينات estrogens والبروجستينات progestins، متضمنة متناظرات تخليقية عديدة. ولسوء الحظ فإن أعراضا جانبية متعددة - تشمل الجلطات الدموية، والصداع النصفى، والسكتة الدماغية، واضطرابات القلب -

قد واكبت استخداماتها المبكرة. وفى السنوات الأخيرة، تزايد الاهتمام بتقليل جرعات الاستروجين والبروجستين، وكذلك ضبط النسبة بينهما حتى يمكن تحقيق منع الحمل عن طريق الجهاز الهضمى بالحد الأدنى من الآثار الجانبية.

ولقد اكتشفت أيضا طرق كيميائية لتساعد فى التناسل، فيقوم مركب الكلوميفين بإيقاف متقبلات الاستروجين فى الهيبوثالاموس والغدة النخامية، وحين يتم تعاطى مضاد الهرمون فى الأوقات المناسبة فى دورة التناسل لدى النساء، فإنه يتداخل مع التأثيرات المرتدة الطبيعية من الاستروجين إلى الهيبوثالاموس والغدد النخامية. وينتج عن هذا التداخل تدفق هرمونى مرغوب بواسطة الهيبوثالاموس والغدة النخامية، منتجا التبويض غالبا وبالتالى الخصوبة.

كلوميفين ينشط التبويض

$$(C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-O-C_6H_4-C(C_6H_5)=C(C_6H_5)-Cl$$

ويتم افراز الهرمون الذى يطلق الجونادوتروبين Gonadotropin (GnRH) بواسطة الهيبوثالاموس، حيث يقوم بحث الغدة النخامية لتفرز سلسلة هائلة من الهرمونات المشاركة فى منظومة التناسل. ولقد تم تخليق مركبات عديدة مناظرة للهرمون الذى يطلق الجونادوتروبين GnRH (حمض ١٠ـ أمينو بولى بيبتيد - 10) amino acid Polypeptide كيميائيا، واختبارها. ولقد ثبطت بعض الآثار الجانبية الحماسة لاستخدام هذه النظائر فى منع الحمل، إلا أنها مازالت محط الاهتمام، وتلقى عناية لعلاج بعض أمراض السرطان. ولقد تحققت نجاحات طبية هائلة باستخدام متناظرات الهرمون الذى يطلق الجونادوتروبين GnRH فى المرضى الذين ولدوا بدون القدرة على إنتاج هذا الهرمون، GnRH، وهو خلل نادر. ويتم تعاطى مناظر الهرمون الذى يطلق الجونادوتروبين GnRH باستخدام مضخات صغيرة معقدة يحملها [يتقلدها] المريض باستمرار، ويتم إفراز الدواء فى شكل نبضى ليحاكى طريقة الإفراز الطبيعى بواسطة الهيبوثالاموس. ويمكن مساعدة المرضى الذين بلغوا مرحلة العشرينات ـ دون أن يصلوا إلى مرحلة البلوغ بعد ـ فى جميع المراحل المتتابعة للبلوغ، بل حتى الخصوبة. وهذا التكامل الباهر لتصميم الدواء، مع أجهزة إمداد الدواء المتقدمة، هو دلالة لتطورات مستقبلية فى مجال التناسل.

وفى النهاية، توجد هناك اتجاهات رئيسية جديدة لابد وأن تتمخض أيضا عن تطورات علاجية هامة. وتشير البراهين [الواردة] من معامل مختلفة إلى أننا سوف نعرف قريبا التركيب الجزيئى "للإنهيبين inhibin"، الهرمون الرئيسى المسئول عن تنظيم إنتاج الحيوانات المنوية. وسوف يمكن تخليق مركبات مماثلة فى التركيب للإنهيبين مما يمكّن الكيميائيين الطبيين [المتخصصين فى المجالات الطبية] من تطوير صيغة ما للتحكم فى منع الحمل من جانب الذكور. ومن الممكن أن يكون لهذا النوع من التأثير الكيميائى أعراض جانبية أقل بالمقارنة باستخدام موانع الحمل عن طريق الجهاز الهضمى فى الإناث.

ولقد تمت ملاحظة الدور الذى يلعبه المخ فى تنظيم وظيفة التناسل لفترة طويلة. ومن المعروف أن عوامل مثل الإجهاد، والإرهاق، والإحباط تسبب تغير الدورة الشهرية لدى النساء البالغات أو توقفها، أو تسبب تأخير بداية البلوغ لدى الفتيات المراهقات. وعادة ماتفقد النساء الرياضيات، والنساء اللائى يعانين من اضطراب فى الأكل ـ المسمى فقدان الشهية العصبى anorexia nervosa ـ دورتهن الشهرية مؤقتا. وقد تكون المركبات التى وجدت فى المخ، مثل الإندورفينات endorphins، والإنكفالينات enkephalins مفيدة فى استرجاع الدورة الشهرية الطبيعية لهؤلاء النسوة. ومن المثير أن نلاحظ أن هذه المركبات تنتج طبيعيا بواسطة المخ، وتعمل بنفس الطريقة مثل بعض الأدوية المشتقة من الخشخاش. وقد تشارك هذه المركبات فى قتل الألم، أو إحداث اللذة، أو تغيير العواطف. والأمل معقود، أن يشهد العقد التالى تأثيرات عظيمة من التصميم الكيميائى لمناظرات الهرمونات فى علاج الاضطرابات الجنسية والتناسلية.

الفيتامينات Vitamins

طوال تاريخ الانسانية، كان نقص الفيتامينات سببا رئيسيا للوفاة، فلقد وجد فى القرن الثامن عشر أن كميات صغيرة من الفواكه المالحة ـ التى تحتوى على فيتامين C ـ تستطيع أن تمنع داء قاتلا يسمى الاسقربوط [من أعراضه تورم اللثة ونزف الدم منها] يحدث فى الرحلات البحرية الطويلة. ولقد أطلق ـ فى عام ١٩١٢ ـ على "العوامل الغذائية المساعدة" التى يحتاجها الجسم الآدمى ليؤدى وظيفته بطريقة صحيحة ـ "فيتامينات". وفصلت منذ ذلك الوقت العديد من الفيتامينات وتم التعرف عليها. وعلى الرغم من أن هذه المركبات ليست إنزيمات فى حد ذاتها، إلا أنه ثبت ضرورة وجودها كى تؤدى العديد من هذه الإنزيمات وظائفها. ومن ثم فإنها تسمى "الإنزيمات المشاركة coenzymes" أو "العوامل المساعدة .cofactors" وفيما يلى وصفا لبعض من التطورات والاكتشافات التى حدثت فى هذا المجال.

لقد أعلن فى عام ١٩٤٨ عن عزل فيتامين ب١٢ B_{12} وتشخيصه على أنه المحتوى الغذائى المطلوب لمنع أحد أنواع اضطرابات الدم المميتة والمسماه أنيميا .anemia ولقد أظهر تحديد التركيب لهذا الفيتامين

الجزيئى من خلال الدراسـات البلوريـة بالأشعة السينية والدراسـات الكيميائيـة ـ فى عـام ١٩٥٦ ـ أنـه أكثر الفيتامينات تعقيدا من بين كل الفيتامينات المعروفة، وكان تخليقه فى عام ١٩٧٦ علامـة علـى طريـق الكيميـاء العضوية. ولقد حدثت تطورات رئيسية فـى فهمنـا لوظـائف وآليـات العمـل لأشـكال الإنزيـم المسـاعد لفيتـامين ب١٢ B_{12} .

كما تحقق تقدم ملموس فى فهم الفلافينات التى يعتبر الريبوفلافين ـ فيتامين ب٢ B_2 ـ أحد أمثلتهـا. وتعمـل الفلافينات بأشكال متعددة كإنزيمات مشاركة لتفاعلات الأكسدة والاختزال اللازمة لعمليات الأيـض الاعتياديـة. ويعرف الآن ما يزيد عن مائة من الفلافوبروتينات. ومن المثير أنه تم اكتشاف أحد الفلافينـات المعدلـة حديثـا كأنزيم مشارك فى البكتيريا المنتجة للميثان، وقد يكون لذلك أهمية مستقبلية فى تطوير الميثان كمصدر للطاقة.

ريبوفلافين (أكا فيتامين ب٢ B2)
يحافظ على نيران الأيض مشتعله.

لقد عرف لفترة طويلة أن فيتامين (د) D مطلوب لمنع اعتلال العظام المسمى الكسـاح .(Rickets) وبـدون الحصول على قدر كاف من فيتامين (د) فإن عظام الطفل قد تنمو بطريقة مشـوهة. وتبين الآن ـ عن طريق إستخدام الطرق الكيميائية والطيفية المتقدمة ـ أن فيتامين (د) هو فى الحقيقة المادة البادئة التى تؤدى إلى وجود المادة الحقيقية الفعالة: الهرمون. ويتحول فيتامين (د) فى الجسم إلى مركب ثنائى الهيدروكسيل شديد الفاعليـة، يقوم بتنظيم عملية امتصاص الكالسيوم من الوجبة الغذائية، وإعادة امتصاصه فى الكليـه، وكذلك تنظيم أيض الكالسيوم فى العظام. وليس مفهوما حتـى الآن كيـف يـؤدى هرمـون فيتـامين (د) وظائفـه، إلا أن البحـوث مـا زالت جارية. ولقد تم تخليقه وظهرت فعاليته فى علاج عدد من أمراض العظام. وما زالت المحاولات مستمرة لتقويم فائدته فى علاج الاستيوبوروسس (تنخيل العظام) osteoporosis، وهو مرض يسبب تفتيت العظـام. وسوف يتم بدون شك اكتشاف وظـائف جديدة لهرمونـات فيتـامين (د) خاصـة وأن هـذا المركب متوافر الآن لإجراء البحوث عليه.

فيتامين د يمنع الكساح

وهناك فيتامين آخر تركيبه الجزيئى معروف الآن ـ وهـو (ك) K. وفيتـامين (ك) مطلـوب كـإنزيم مشـارك لإنتاج ثلاثة أو أربعة بروتينات تساعد الدم على التجلط. ولا نزال فى حاجة إلى استيضاح كيـف يقـوم فيتـامين (ك) بعمل ذلك ـ مدركين أن التركيب هو الخطوة الرئيسية التى تفتح الطريق نحو هذه الغاية.

فيتامين ك ـ يساعد الدم على التجلط

لقد عرفنا ـ منذ بعض الوقت ـ أن هناك مركبـا يـأتى مـن فيتـامين (أ) A مطلـوب للإحسـاس بـالضوء حين يصطدم بالعين. وعلى كل حال، فلقد تم التعرف الآن على أن فيتامين (أ) يلعب دورا رئيسيا فى نمو الحيوانات أيضا. كما أنه يلعب دورا هاما أيضا فى نمو العظام، وتكوين الحيوان المنوى فى الذكر، وتكوين المشـيمة فـى الأنثى الحامل. ولابد من تحويل فيتامين (أ) إلى عدة مركبات قريبة الصلة قبل أن يستطيع أن يوفـى كـل هذه الوظائف. ولقد تحقق تقدم كثير فى تحديد التغيرات الكيميائية الحادثـة فـى هـذا الصـدد، فيظهـر ـ علـى سـبيل المثال ـ أن فيتامين (أ) يتحـول إلـى أحمـاض الريتنويـك retinoic للاستخدام فـى أنسـجة الجلـد، وبعـض هـذه الأحماض ومتناظراتهـا مفيـدة فـى عـلاج اضطرابـات الجلـد مثـل حـب الشـباب. وأحـد التطـورات الهامـة هـو ملاحظة أن مركبات فيتامين (أ) تستطيع تثبيط بعض المسرطنات الكيميائية.

فيتامين أ ضرورى للرؤية والنمو

الخلاصة Conclusions

أعطيت - فى هذا الجزء - أمثلة كثيرة تسعى إلى تطوير فهمنا الكيميائى لفاعلية الدواء على المستوى الجزيئى. وتسمح لنا هذه المعرفة بتوقع أى أنواع التراكيب الجزيئية يتم إحتياجها للتعامل مع دواء بذاته، أو لبلوغ نتيجة اكلينيكية [سريرية] مطلوبة. ولذلك، فإننا نخطو فى مرحلة يمكن فيها تخطيط الدواء بمنهجية وترو؛ ويسمى ذلك "التخطيط المنطقى للدواء".

ومن المثير أن نتكهن بأنواع الأمراض التى سوف تحدث فيها أخطر الاكتشافات الطبية خلال هذا العقد. ومن المتوقع أن تكون للاتجاهات الجديدة فى البحوث المتصلة بالمتقبلات تأثير فى اكتشاف الأدوية الخاصة بأمراض أوعية القلب الدموية، وعلى وجه الخصوص تصلب الشرايين وإرتفاع ضغط الدم، وكذلك أمراض الغدد الصماء مثل مرض السكر. ولقد بدأت البحوث الحديثة على جينات الأورام فى الفيروسات تساعدنا على فهم بعض السرطانات التى تصيب الإنسان على المستوى الجزيئى، فاتحه بذلك جبهات جديدة واعدة فى بحوث السرطان لاكتشاف الدواء. وسوف يؤدى التقدم فى قدرتنا على تنظيم الجهاز المناعى إلى فتح سبل جديدة لعلاج كثير من الأمراض الالتهابية، مثل مرض النقرس. وسوف تؤدى التطورات فى البيولوجيا العصبية إلى أدوية جديدة تؤثر فى الجهاز العصبى المركزى. وفى النهاية، سوف يؤدى اكتشاف مثبطات للإنزيمات واكتشاف مضادات الهرمون والمرسلات العصبية، حتما إلى اكتشاف أدوية هامة جديدة. إلا أن هذه لن تكون نهاية المطاف، فإن العلم مفعم بأمثلة لفتوحات هائلة غير متوقعة، أثبتت أنها أهم من التطورات التى نستطيع التنبؤ بها.

قراءات إضافية

Chemical & Engineering News

"Synthetic Antiviral Agents" by R.K. Robbins, vol. 63, pp. 20-21, Dec. 16, 1985.

"Designer Drugs" by R.M. Baum (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 7-16, Sept. 9, 1985.

"Platinum Complexes of Vitamin C Show Anticancer Potential" (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 29-30, Sept. 17, 1984.

"New Drugs for Combatting Heart Disease" by H.J. Sanders (C.& E.N. staff), vol. 60, pp. 28-38, July 12, 1982.

Scientific American

"Materials for Medicine" by R.A. Fuller and J.H. Rosen, vol. 255, pp. 118-125, October 1986.

Chem Matters

"Penicillin" pp. 10-12, April 1987.

"Smoking" pp. 4-8, February 1986.

"Toothpaste" pp. 12-16, February 1986.

"Nuclear Diagnosis" pp. 4-7, December 1985.

"Lead Poisoning" pp. 4-7, December 1983.

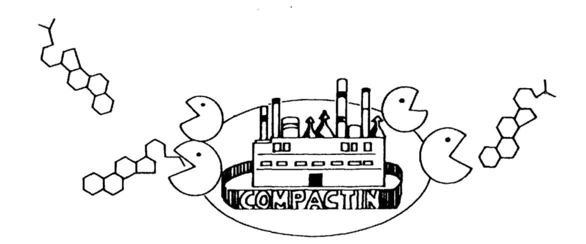
الرجل القارض للكولستيرول

A Pac-Man for Cholesterol

لقدعرفنا - منذ الستينات - أن المستويات العالية من الكولستيرول ترتبط باعتلال القلب، وهو السبب الرئيسي للوفاة فى الولايات المتحدة الأمريكية. ومانحتاجه هو رجل قارض للكولستيرول [فى الأصل هو Pac-man، والباكه Paca هو حيوان أمريكى من القوارض: والمقصود هنا أننا نحتاج إلى "باكه آدمى" أو "رجل باكه" يقوم بقرض الكولستيرول] يلتهم الكولستيرول فى الدم، ويقلل من "تصلب" الشرايين التى تحمل الدم من القلب (أمراض تصلب الشرايين artherosclerosis). والآن فإن فطرا متواضعا، لايختلف عن الفطر الشهير- البنسيليام pencillium، ربما يعطينا ما نحتاج إليه.

تستخدم الخلية الإنسانية - التى تؤدى وظائفها بطريقة طبيعية - نظاما مزدوجا لتحصل على احتياجاتها من الكولستيرول. بداية، فإن للخلية مصنعها الخاص الذى يقوم بتصنيع الكولستيرول. وبالإضافة إلى ذلك، فإن السطح الخارجى للخلية له عدد من متقبلات الليبوبروتينات [البروتينات الدهنية] التى تستطيع أن تمسك بالليبوبروتينات الحاوية على الكولستيرول عندما تمر بجوارها فى تيار الدم وتجذبها إلى الداخل. وتقوم الخلايا بضبط عدد هذه المتقبلات الشبيهة بالرجل القارض، حتى يضاف القدر الملائم من الكولستيرول المستورد إلى إنتاج المصنع المحلى. وإذا انخفض مستوى الكولستيرول الداخلى إلى قدر ضئيل جدا، فإنه يتم إضافة مزيد من المتقبلات لتستخلص مزيدا من الكولستيرول من تيار الدم.

وهناك فكرة! إذا أمكن إبطاء مصنع الكولستيرول الخلوى [الخاص بالخلية]، فهل تنتج الخلية متقبلات أكثر لتعوض الفارق من مخزون الكولستيرول الموجود فى الدم؟ لقد جاءت الفرصة لاختبار هذا السيناريو حين اكتشف أحد متخصصى الكيمياء الحيوية أن فطرا معينا قد أنتج شيئا ما قام بتثبيط عملية تخليق الكولستيرول. وشارك الكيميائيون فى المخطط، وقاموا بتنقية المركب الفعال، وتحديد تركيبه، وأطلقوا عليه كومباكتين compactin. وبمعرفة هذا التركيب، تمكن الكيميائيون من تخليق مركبات وثيقة الصلة بالكومباكتين، بل هى أكثر فاعلية. ولقد أشارت الاختبارات الكيميائية باستخدام هذه الكيماويات الجديدة إلى أن المخطط يسير طبقا لما هو مرسوم، فيقوم المثبط بإبطاء مصنع الكولستيرول الخلوى، وتنتج الخلية مزيدا من متقبلات الليبوبروتين، وينخفض مستوى كولستيرول الدم.



وتظهر أهمية هذا التقدم بمعرفة حقيقة أن الشخص الذى يحتوى دمه على ضعف المستوى الطبيعى من الكولستيرول يتوقع له أن يعيش ما بين أربعين إلى خمسين عاما فقط. وبالنسبة للقلة غير المحظوظة، التى يحتوى دمهاعلى ثلاثة أضعاف الكمية الاعتيادية، فإن توقع الحياة بالنسبة له ينخفض إلى ما بين ثلاثين وخمسة وثلاثين عاما. وحتى يزداد الأمر تعقيدا، فإنه يوجد واحد من بين كل خمسمائة أمريكى مصاب بمرض ارتفاع مستوى الكولستيرول العائلى الجينى [الوراثى] familial hypercholesterolemia (FH). وضحايا هذا المرض (FH) لاينتجون متقبلات كافية على سطح الخلية، ولذلك تتراكم الليبوبروتينات فى الدم، وتسبب – فى النهاية – الذبحات الصدرية. ولذلك فلقد شعر الباحثون الاكلينيكيون بالإثاره حينما وجدوا أن مثبطات الكولستيرول الجديدة تعالج مرضى ارتفاع منسوب الكولستيرول الوراثى فى الدم FH، وتتسبب فى خفض مستويات الكولستيرول فى الدم حتى تصل إلى المستوى الطبيعى. وما زالت هناك بحوث كثيرة ينبغى إنجازها، إلا أن هذه الكيماويات الفطرية تقدم أملا فوريا للذين يعانون من زيادة منسوب الكولستيرول الوراثى فى الدم FH. ويمتد الأمل – فى المستقبل – إلى كل الذين لديهم مستويات كولستيرول مرتفعة بطريقة غير طبيعية فى الدم.

٣ - و - التقنيات الحيوية

Biotechnologies

الكائن الحى هو مصنع كيميائى، يتلقى مواد خام (طعام ومواد غذائية) ويحولها عن طريق قوته الكيميائية العاملة إلى المدى الواسع من المنتجات التى تلزم لصيانتة وتشغيله. ما الذى يقوم به هذا المصنع الكيميائى؟ إن وظيفته الأصلية هى بناء مصانع أخرى مشابهة له تماما. وهذه الخاصية، المسماه بالتكاثر تعنى أن المصنع يحمل اللوحات التصميمية التى تبين كيف يتم تركيب مصنع جديد يستطيع القيام بالعمل مستقلا. وتحتوى هذه اللوحات التصميمية على كل الإرشادات المطلوبة لبناء المصنع الجديد (مرة ثانية من المواد الغذائية التى لابد من توافرها) وتشكيل مجموعات جديدة من هذه اللوحات التصميمية الكيميائية، بالإضافة إلى مجموعة عمل كاملة جديدة لتخلق منه كائنا حيا، مستقلا، مكتفيا ذاتيا.

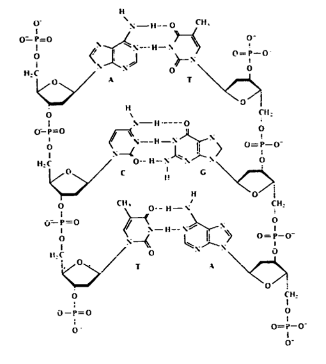
ولدينا - اليوم - فهم "أساسى" للتراكيب الكيميائية والوظائف التى تقوم بها الجزيئات، والجزيئات الكبيرة المشاركة فى هذه المصانع الكيميائية. وتسمى هذه اللوحات التصميمية جزيئات حمض الخلية النووى "دنا DNA" (وتعنى DNA حمض الخلية النووى الريبوزى منقوص الأكسجين deoxyribonucleic acid). ولقد صممت جزيئات حمض الخلية النووى "دنا DNA" بحيث يكون من السهل عليها أن تنسخ نفسها لتصنع مجموعات جديدة من اللوحات التصميمية. وبالإضافة إلى ذلك فهى تحمل كل التعليمات المطلوبة لخلق فريق العمل للكائنات الحية الجديدة: البروتينات. وأهم أعضاء القوة العاملة لهذه البروتينات على الإطلاق — هى الإنزيمات؛ والإنزيمات مثلها كمثل المهندسين الذين يوجهون العمل لإنشاء كل جزء - فعليا — من هذا الكائن الحى. والإنزيمات هى حفازات عالية الانتقاء لتفاعلات توجد حاجة إليها فى التخليق الكيميائى للمواد العديدة المستخدمة لتشغيل هذا الكائن. وتحقق الإنزيمات انتقائيتها من خلال سطح تركيبى له شكل أو قالب محدد، يستطيع التعرف على المتفاعلات المطلوبة من بين العناصر الغذائية، ويقوم عندئذ بتشكيل الناتج إلى التركيب المرغوب.

ويمكن وصف التقنية الحيوية بأنها محاولتنا لنتبنى جزءا من أحد مصانع الطبيعة لاستخدامنا الخاص، لتصنيع المركب الذى نريده. وأحد الطرق للوصول إلى ذلك هو أن نحدد جزءا من المصنع الذى يقوم فعليا بعمل ما نريده وأن نقوم بتشغيله. وهذا هو نوع التقنية الحيوية المستعملة منذ قرون حين نستخدم الإنزيمات

الطبيعية لتخمير السكر لتصنيع الخل والنبيذ، وكذلك حين نقوم بتخمير النشا لتصنيع الخبز. إلا أن التقنيات الحيوية الحديثة أكثر طموحا، فيدرس العلماء الآن كيف يبدلون اللوحات التصميمية الفعلية حتى يقوم مصنع االطبيعة بصنع مادة جديدة لم تكن موجودة فى خط إنتاجه فى السابق. وكى نعلم كيف يصبح ذلك ممكنا، فإننا سوف نختبر- حمض الخلية النووى "دنا DNA"، وكيفية قيامه بتحويل هذه التعليمات التى يحتوى عليها إلى شفرة، ثم سوف نرى كيف تستخدم هذه التعليمات لتكوين بروتينات معينة - بما فيها الإنزيمات. وسوف نرى فى النهاية كيف يتم إدخال التعليمات الجديدة فى حمض خلية نووى "دنا DNA" طبيعى ليعطينا المجموعة الجديدة من اللوحات التصميمية التى سوف تسمى الحمض النووى المدمج دنا recombinant DNA.

ما هو حمض الخلية النووى الريبوزى منقوص الأكسجين "دنا"؟

DNA- What is it?



المفتاح لتركيب النيكليوتيد:

الروابط الهيدروجينية فى الأزواج المتطابقة

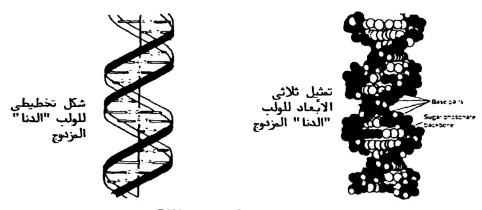
A – أدينين، C – سايتوزين

G – جوانين، T – ثايمين

الحمض النووى - دنا DNA هو تركيب مذهل شبيه بالسلسلة، مصنوع من خيوط طويلة من جزيئات السكر والفوسفات. ويرتبط بجزيئات السكر الخاصة بهذه السلاسل الطويلة أمينات غير متجانسة الحلقة heterocyclic amines (وعادة مايطلق عليها "قواعد bases") تكون روابطا عكسية بين خيطين. وحين يتم تسطيحها فإن جزيىء الحمض النووى دنا DNA مزدوج الجديلة يصبح مثل السلم. فهو فعلا جزيىء ضخم - قد يكون وزنه الجزيئى كبيرا لدرجة تصل إلى ١٠^٩ [ألف مليون]. وعلى الرغم من تعقيد جزيىءالحمض

النووى دنا DNA وحجمه، فإنه لايحتوى فعليا إلا على أربع قواعد أمينية مختلفة فقط: أدينين adenine، وثايمين thymine، وسايتوزين cytosine، وجوانين guanine (وتختصر G,C,T,A). ولكل من الأدينين والثايمين قدرات هندسية ثابتة لتكوين روابط هيدروجينية مع بعضها بعضا. والأدينين والثايمين يتطابقان بدرجة جيدة جدا حتى أن قاعدة الأدينين تستطيع "تمييز" قاعدة الثايمين وترتبط بها بأفضلية شديدة عن القواعد الأخرى. ويتطابق السيتوزين والجوانين بشكل مشابه.ولذلك فإن A يرتبط دائما مع T، ويرتبط C دائما مع G.

تسمح هذه القدرة التمييزية بأن يلتف خيطان من هذه الخيوط السكرية الفوسفاتية فى شكل التركيب اللولبى المزدوج المشهور الذى اكتشف تجريبيا باستخدام الدراسات البلورية بالأشعة السينية. ولذلك فإن هذين الشريطين التساهميين لجزيئين متكاملين من الحمض النووى دنا DNA يتماسكان معا فى الشكل اللولبى عن طريق الروابط الهيدروجينية الضعيفة جدا. وحيث أن الترابط بين هذه القواعد الأمينية هو ترابط خاص جدا، فلا يمكن للولب أن يتكون إلا إذا كان تتابع القواعد فى الشريط الأول مكملا تماما لتتابعها على الشريط الثانى.



منظرا اللولب المزدوج فى حمض الخلية النووى دنا DNA

ويمكن اعتبار أن وحدات فوسفات السكر - المرتبطة كل منها بقاعدة أمين (A أو T أو C أو G) وحدات بنائية مميزة [موسومة] تسمى النيكليوتيدات nucleotides، يمكن أن يتكون منها جزيىء الحمض النووى دنا DNA الضخم. ويخلق التتابع الذى تصطف به النيكليوتيدات شفرة معلوماتية فى الجزيىء. وتمثل هذه الشفرة كيفية حمل جزيىء الحمض النووى دنا DNA المعلومات ليخلق البروتينات التى تحتاجها الكائنات الحية. ويمكن نسخ هذه المعلومات لإنتاج جزيئات حمض نووى دنا DNA متطابقة من خلال تخليقات إنزيمية. وتقوم الشرائط المزدوجة بفك روابطها الهيدروجينية لتعريض شريط مفرد. ويقوم هذا الشريط حينئذ بالعمل كنموذج إرشادى للتتابع فى التخليق الإنزيمى لنسخة متطابقة. وتتطلب هذه العملية صنع وتكسير روابط هيدروجينية متممة، ويمكن إحداث ذلك بدون كسر روابط السكر - فوسفات التساهمية الأكثر قوة، نظرا لطاقة الروابط

الهيدروجينية الضعيفة. ولذلك فإنه يتم إجـراء التشـفير الوراثـى فـى الحمـض النـووى دنـا DNA ونسـخه عن طريق توليف رقيق لطاقات الروابط الكيميائية والتراكيب الجزيئية.

البروتينات ـ ماذا تصنع؟

Proteins - What Do They Do?

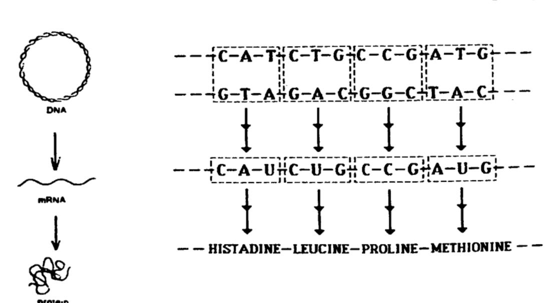
إن البروتينات ـ جزيئات ضخمة أيضا ـ تتراوح أوزانها الجزيئية فيما بين 10^4 إلى 10^5 (عشـرة آلاف إلـى مائة ألف). ويرتبط فى هذه الحالة هيكل الجزيىء الضخم ببعضه من خـلال روابـط أميد أو "ببتيد". وتتكـون كل رابطة أميدية بالتخلص من الماء لربط حمضين α ـ أمينو (α -amino) من خلال رابطة كيميائية تساهمية. وتوجد هناك عشرون وحدة بنائية مختلفة من الحمـض الأمينـى تدخـل فـى صناعـة البروتين. ولكـل حمـض أمينى مجموعته الخاصة [الألكيلية R] الملتصقة به. من ثم فإن هذه الأحماض الأمينية العشرين تكون هجائيـة جزيئية تحتوى على عشرين حرفا. ويبين الترتيب الذى تترابط به هذه الأحرف من الأحماض الأمينية "هجائية" التركيب الجزيئى للبروتين بالتفصيل ويحدده، ويحدد بالتالى وظائفه البيولوجية.

البروتينات متصلة بروابط أميدية (ببتيدية)

تؤدى البروتينـات كمـا مدهشـا مـن الوظـائف البيولوجيـة، فيتم حفزجميـع التفـاعلات الكيميائيـة تقريبـا فـى الكائنات الحية بفئة من البروتينات تسمى الإنزيمات. ويتطلـب تكسير الأغذيـة لخلق طاقـة، وتخليق تركيبـات خلوية جديدة، آلافا من التفاعلات الكيميائية التى أمكن تحقيقها بواسطة حفز البروتين. ويعمـل البروتين أيضـا كحمال، ومثال ذلك الجلوبين الذى يقوم بنقل الأكسجين من الرئتين إلى الأنسجة. كما يعتمد انقباض العضـلات والحركة بين الخلايا على التفاعل بين جزيئات البروتين المصممة لتولـد الحركـات المتوافقـة. وتقـوم مجموعـة أخـرى مـن جزيئـات البروتين ـ تسـمى مضـادات الأجسـام ـ بحمايتنـا مـن المـواد الغريبـة مثـل الفيروسـات، والبكتيريا، والخلايا من الكائنات الدقيقة الأخرى. وتعتمد فعاليـة جهازنـا العصبـى علـى البروتينـات التـى تقـوم باستكشاف المعلومات من العالم المحيط بنا، وإرسالها، وتجميعها. وتقوم البروتينات أيضـا بـالعمل كهرمونـات تتحكم فى نمو الخلية وتنسق أنشطتها.

ومن ثم، فإن الحياة تعتمد على التفاعل بين نوعين من الجزيئات الكبيرة، الأحماض النووية "دنا DNA" والبروتينات. ويتم تخزين العوامل الوراثية للكائن الدقيق في الحمض النووي دنا DNA، الذي يعمل كنموذج لتكوين النسخ المتماثلة من ذاته للجيل التالي، ويعمل أيضا كلوحة تصميمية لتكوين البروتينات التي تتحكم في كل العمليات البيولوجية تقريبا.

إن التتابع للقواعد في جزيئات الحمض النووي دنا DNA هو الشفرة التي تخبر الأحماض الأمينية بالنظام الذي يجب أن تترابط به حتى تصبح بروتينا بعينه. وحتى يتم تركيب البروتينات، فإنه يتم استخدام جزيء ضخم ثالث ليقرأ المعلومات المشفرة في الحمض النووي دنا DNA. ويسمى هذا الجزيء الجديد الحمض النووي الريبوزي ("رنا RNA) . Ribonucleic acid وهو يقرأ قطعة واحدة فقط من جزيء الحمض النووي دنا DNA في كل مرة. ويقوم الإنزيم بفصل الشريطين في الحمض النووي دنا DNA، ويبدأ الحمض النووي رنا RNA بعمل نسخة من الشفرة مستخدما النيكليوتيدات. وكما حدث مسبقا، فإنه يتم استخدام الأدينين (A) والسيتوزين (C) والجوانين (G)، إلا أن اليوراسيل (U) يحل الآن محل الثايمين (T) في التتابع، ومن ثم يتولد الجزيء الضخم من الحمض النووي رنا RNA، ويسمى بعضه "رسول رنا mRNA". ويعتبر جزيء رسول الحمض النووي رنا m RNA هو الوصلة حاملة المعلومات بين جينة الحمض النووي دنا DNA والبروتين المرغوب. ويتطلب ذلك ثلاثة نيكليوتيدات للتعرف على حمض أميني معين - ولذلك فإن الشرائط المتتابعة CCG تمثل الحمض الأميني برولين، بينما CAU هي الكلمة الدالة على الهستيدين في القاموس الجيني [الوراثي].



الشفرة الوراثية : ثلاثة حروف في كل كلمة

لقد استغرق حل هذه الشفرة الجينية [الوراثية] عقودا من الجهد المبذول والبحث المضنى، تضمنت فى أغلبها الكيمياء، فلقد وفرت الكيمياء الطرق اللازمة لتحديد تتابع الأحماض الأمينية فى سلسلة البروتينات (وتسمى عادة سلاسل البولى ببتيدات)، وعرف الكيميائيون أيضا كيف يقومون بتركيب الأحماض الأمينية فى تتابع مرغوب حتى يقوموا بعمل البولى ببتيدات فى المختبر، بل وعمل البروتينات الصغيرة المتطابقة فى التركيب والوظيفة لتلك المستخلصة من مصادر طبيعية.

وقام الكيميائيون ـ مؤخرا ـ بتطوير وسائل كيميائية سريعة لتقرير تتابع النيكليوتيدات (سميت "بالتتبيع" sequencing) فى شريط حمض نووى دنا DNA مفرد. ولقد كان لهذا الفتح أهمية بالغة مكنت العلماء من تحديد التركيب الجزيئى البدائى للجينة. ومن الغريب، أن تقرير التتابع على مستوى الجينة تم اجراؤه بصعوبة أقل من تقرير التتابع الخاص بالبروتينات التى تم تشفيرها. ونتيجة لذلك، فإن [تحديد] التتابع السريع للحمض النووى دنا DNA قدم توسعا هائلا فى معرفتنا لتراكيب البروتينات.

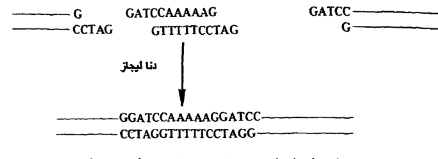
ويقع التطور فى الاستراتيجيات الكيميائية السريعة، والبسيطة لتخليق الجينات فى قلب التقنية الحيوية الحديثة وله نفس القدر من الأهمية. وهناك طريقتان كيميائيتان تستخدمان الآن، يتم فى الأولى تكوين استرات الفوسفوريل مع المجموعات الكحولية OH للسكريات عن طريق العوامل المزيلة للماء، ويتم فى الطريقة الثانية تخليق جزيىء وسيط مسبق التكوين (أميديت الفوسفور phosphoramidite) يمكن استخدامه لتكوين الرابطة الفقارية الفوسفاتية المرغوبة. ولقد تم مواءمة الطريقة الثانية [لتوضع] على دعامة صلبة، وهى تسمح بذلك بالتخليق النمطى للسلاسل الاوليجو نيوكليوتيدية oligonucleotides ذات الأطوال التى تصل إلى خمسين زوجا قاعديا.

وأعطت كل هذه التطورات فى الكيمياء قفزات هائلة فى قدرتنا على فهم الجزيئات البيولوجية بلغة كيميائية. ولقد كان من المستحيل ـ بدون هذه التطورات ـ أن تصبح التقنية الحيوية كما هى عليه اليوم.

تقنيات الحمض النووى دنا DNA المدمج

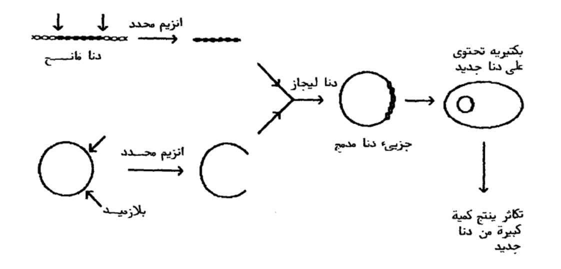
Recombinant DNA Technologies

هناك تطور حديث فى التقنية الحيوية يسمى تقنية الحمض النووى دنا DNA المدمج أو الهندسة الجينية [الوراثية]، وهى تجمع بين كيمياء الحمض النووى، وكيمياء البروتين، والميكروبيولوجيا، والوراثة، والكيمياء الحيوية. والخطوة الأولى فى الهندسة الوراثية هى فصل المادة الجينية (الحمض النووى دنا DNA) من أحد الكائنات الحية والتعرف عليها. ويتم تحويرها حينئذ حتى يمكن إدخالها فى كائن "عائل" جديد. وحين يتكاثر هذا الكائن العائل فإن هؤلاء الذين قبلوا الإدخال سوف ينتجون أيضا الجينات المرغوبة.



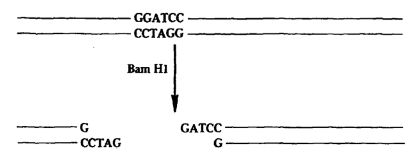
إنزيم الحمض النووى "دنا" ليجاز يستطيع إدخال أجزاء غريبة

ويتم قطع الجزء الوافد من جزيىء الحمض النووى دنا DNA المانح، ويسمى الحمض النووى دنا DNA العائل بلازميد *plasmid*، وهو حلقة من الحمض النووى دنا DNA يمكن إعادة إنتاجها بشكل مستقل فى داخل الخلايا البكتيرية. وإذا تم إجراء التركيب بنجاح، فإن الخلايا تستطيع توجيه تخليق رسول رنا mRNA، وفى النهاية تخليق البروتين. والهدف هو تحوير الحمض النووى دنا DNA لعمل شفرته [تشفيره] نحو بروتين محدد مرغوب. ويمكن تنمية البكتيريا المخلقة بالهندسة الوراثية كمستعمرات من البكتيريا المتماثلة (متناسخات)، وسوف تقوم جميعها بإنتاج البروتين المحدد الذى تم تشفير المعلومات التخليقية الخاصة به بواسطة الجزء الأصلى من الحمض النووى دنا DNA.



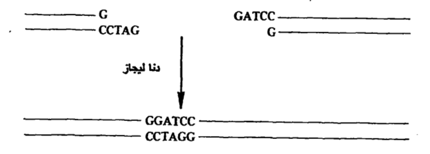
نظرة خاطفة على الهندسة الوراثية

ولقد اكتشف متخصصو البيولوجيا الجزيئية نوعين من البروتينات، التى تيسر التعامل مع أجزاء من الحمض النووى دنا DNA بشكل دقيق. وتحفز *إنزيمات التحديد* ***Restriction enzymes*** تقطيع الحمض النووى دنا DNA عند تتابعات نيكليوتيدية معينة، بينما تحفز *إنزيمات الربط* ***Ligation enzymes*** توصيل جزيئين من الحمض النووى دنا DNA معا فى تتابع نيكليوتيدى محدد. وعلى سبيل المثال فإن إنزيما محددا يسمى Bam HI يميز التتابع الشريطى المزدوج GGATCC ويقطع بين نيكليوتيدى الـ G ليخلق أجزاءا كما يلى :



إنزيم Bam H1 يقطع الحمض النووى "دنا" فى أماكن محددة

وحينئذ فإن إنزيم ليجاز الحمض النووى دنا DNA ligase [إنزيم ربط الحمض النووى DNA] يمكن أن يأخذ أجزاء مثل تلك التى خلقت فى الشكل السابق ويوصلها معا ليكون سلسلة مزدوجة مستمرة كالتالى:



إنزيم الحمض النووى دنا ليجاز - يوصل قطعتى الحمض النووى دنا الناتجتين عن Bam H1

ولنفترض الآن أن جزءا غريبا من الحمض النووى دنا DNA من كائن آخر تم قطعه أيضا بنفس النهايتين المتطابقتين، فإن ليجاز الحمض النووى دنا DNA ligase [إنزيم ربط الحمض النووى] سوف يحفز حينئذ إقحام التتابع الدخيل فى الحمض النووى دنا DNA العائل. وتسمى النتيجة الحمض النووى المدمج دنا (recombinant DNA)

لقد تم تطوير تقنيات متخصصة من أجل تحليل أجزاء معينة من الحمض النووى دنا DNA والتعرف عليها، بما فيها تلك المحتوية على جينات نوعية. كما طورت تقنيات الفصل لعزل أجزاء الحمض النووى دنا DNA هذى. وتم تطوير تقنيات تحليلية أخرى للتعرف على الخلايا التى عولجت بالهندسة الوراثية، التى أدخل بها الحمض النووى دنا DNA المرغوب فيه، وكذلك تلك التى يقوم بداخلها االحمض النووى دنا DNA (من خلال الوسيط رسول رنا mRNA) بتوجيه تخليق البروتينات. ويتطلب عزل جزيئات البروتين - مرة أخرى - تطبيق تقنيات الفصل. وعلى ذلك، فإن تطبيقات الطرق الكيميائية للأنظمة البيولوجية هى من صميم عمل تقنيات الأحماض النووية دنا DNA المدمجة.

تطبيقات التقنيات الحيوية فى الطب

Biotechnology Application to Medicine

لقد تم تخليق جينات عديدة كيميائيا، وتتسيلها، واستخدامها لتوجيه تخليق البروتينات المرغوب فيها من خلال تقنيات الأحماض النووية دنا المدمجة recombinant. DNA الانسولين - على سبيل المثال - هو بروتين يستخدم لعلاج مرض السكر. ولقد تم تحضير الجينة التى أدت إلى إنتاج الانسولين الآدمى بواسطة الكيميائيين فى عام ١٩٧٨، ودمجها هندسيا فى بلازميد، وإدخال البلازميد فى البكتيريا الشائعة *إى كولاى* *E.coli.* وأحد الأمثلة الأخرى هو هرمون النمو الآدمى، وهو بروتين عبارة عن تتابع من ١٩١ (مائة وواحد وتسعين) حمضا أمينيا. وتم خلق جينة تقوم بتشفير هذا البروتين بواسطة توصيل بعض الأحماض النووية دنا DNA المعزولة طبيعيا مع بعض الأحماض النووية دنا DNA المخلقة كيميائيا. ولقد تم إنتاج هذا البروتين فى *إى.كولاى E.coli* عام ١٩٧٩، ويتم إختباره كعلاج محتمل لحالات التقزم والحالات المماثلة التى يسببها نقص هذا الهرمون.

ولا تقتصر فائدة تقنية الأحماض النووية المدمجة على إنتاج الهرمون من بين أنواع البروتينات، فعادة ما يتم فصل الأمصال التقليدية - التى تم تطويرها للحماية من العدوى الفيروسية - من مصادر طبيعية، ويعمل المصل عن طريق إثارة الجسم لينتج مضادات أجسام حين يتم حقن خلايا فيروسات "تم قتلها" - أو أجزاء من الفيروس - فى شخص ما. ويستطيع الجسم حينئذ أن يقاوم هذه العدوى الفيروسية الخاصة. وهناك بالطبع خطر مصاحب لإدخال الأجزاء النشطة من الفيروس المسببة للمرض فى جسم شخص ما. أما الآن، فإنه يمكن - باستخدام تقنيات الأحماض النووية دنا DNA المدمجة - إنتاج الحمض النووى دنا DNA الذى يكون شفرة البروتين الموجود فى خارج الفيروس، وبالتالى نستطيع أن ننشط المناعة لمرض ما بحقن مجرد الغطاء

البروتينى للفيروس المستخدم، وبالتالى فإننا نخلق مصلا أكثر أمانا، لا يستطيع أن يسبب المرض عن طريق الخطأ، أو أن يكون ملوثا بفيروسات أخرى.

وتوضح هذه الأمثلة القوة العظيمة لتقنيات الأحماض النووية دنا DNA المدمجة لتخليق - ربما على نطاق واسع - مواد بروتينية قيمة، قد يكون من الصعب - أو من المكلف جدا - إنتاجها بطرق أخرى. وهى تمثل الجهود المتآزرة للكيميائيين، والبيولوجيين، وعلماء آخرين، وتقدم نموذجا رئيسيا لاعتماد التخصصات المختلفة بالكامل على بعضها بعضا. ومع ذلك فإن الاحتمالات الواعدة لتقنيات الأحماض النووية دنا DNA المدمجة - قد تم التعرض لها بالكاد. ويمكن استخدام تتابعات الأحماض النووية دنا DNA المحضرة كيميائيا لفحص شخص ما من أجل تحديد الاختلالات الوراثية التى قد تظهر حساسية خاصة لظهور مرض ما. بل أنه من المتوقع إمكانية إصلاح الأمراض الوراثية من خلال تغيير الجينات المعيبة، أو من خلال إضافة الجينات المصممة بالهندسة الجينية [الوراثية]. ولعل أهم المشاركات التى تستطيع تقنيات الأحماض النووية دنا DNA المدمجة تحقيقها ستكون فى توسيع المعرفة حول تنظيم الجينات فى داخل الخلايا.

وعادة ما تكون الجزيئات الموجودة طبيعيا نشطة بيولوجيا، وبالتالى فهى مفيدة طبيا. إلا أن هذه الجزيئات تكون عادة مغايرة لتلك التى يتم اختيارها لمستحضر صيدلى. فقد يستخدم بدلا منها جزيىء مماثل كيميائيا (متناظر)، أو جزء من المنتج الموجود طبيعيا، لخفض التكلفة، أو لتجنب آثار جانبية غير مرغوبة. وتستطيع طرق الأحماض النووية دنا DNA المدمجة أن تنتج هذه المركبات المعدلة. وهرمونات البولى ببتيدات لها أنماط كثيرة من النشاط البيولوجى المفيد، إلا أنها تعانى من عيب كونها غير نشطة حين يتم تناولها عن طريق الفم، كما أنها تفقد فاعليتها بسرعة. وقد يؤدى المزيد من التطور فى التحوير الكيميائى للبروتينات إلى إزالة هذا القصور. وعادة ما يتطلب البروتين المنتج باستخدام تقنيات الاحماض النووية دنا DNA المدمجة تعديلا قبل تحقيق فاعليته البيولوجية، ولقد كان ذلك صحيحا بالنسبة للانسولين الذى تم ذكره سابقا. ولقد أدى التعديل الكيميائى لبروتين الانسولين المنتج بواسطة *إى.كولاى E.coli* إلى الحصول على مركب نشط بيولوجيا - عبارة عن هرمون جديد.

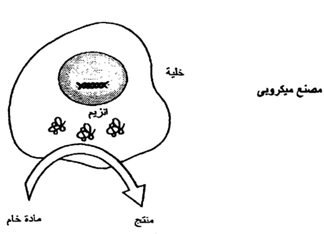
ومن ناحية أخرى قد يكون المستحضر الصيدلى المرغوب إنتاجه مركبا يحجب الفاعلية البيولوجية لبعض الجزيئات الحيوية الموجودة طبيعيا أو يعوق نشاطها، وتستطيع تقنيه الأحماض النووية دنا DNA المدمجة أن توفر - فى هذه الحالة - مصدرا جيدا للجزيىء الحيوى الذى يمكن استخدامه حينئذ لإختبار المركب المخلق كيميائيا (أو المخلق بطرق التقنية الحيوية) من أجل تطوير عقار صيدلى مفيد.

الهندسة الحيوية Bioengineering

إن جزءا متزايد الأهمية فى الطب الحديث هـو تطوير طـرق آمنـة وفعالـة للإمـداد بـالدواء، وكذلك خلق أجزاء أو تجمعات بديلة تستطيع أن تحل محل الأجزاء الآدمية العاجزة عن أداء وظائفها. ويتطلب ذلك تطـورا كيميائيا، وتطورا هندسيا كذلك. وتشمل أمثلة ذلك أجهزة تنظيم ضربات القلب، وصمامات القلب (والآن القلـب الاصطناعى)، واستبدال الأوتار، وكذلك أجهزة ترشيح القلب ـ الرئة، والكلية. ولقد أدت البحوث الحديثـة فـى مجال بدائل الدم إلى بعض الاحتمالات المبشرة مثل مستحلبات الفلوروكربون الكيميائية، ومكونات مصل الدم مثل الألبومين [الزلال]، والمعامل VIII ـ الذى أشير حديثا إلى أنه تم إنتاجه بواسطة تقنيات الأحمـاض النوويـة دنا DNA المدمجة. وتعد الأغشية الرقيقة المستخدمة كجلد صناعى، والخلايـا الإبيثلية [الظهاريـة] المستنبتة، بتقدمات هامة فى علاج الحروق. كما تم تطوير مواد لزرع الأسنان واستبدال العظـام. وتستطيع المضخـات المفرزة للأنسولين ـ التى يمكن زرعهـا فـى جسم شـخص مـا يعـانى مـن مـرض السكر ـ أن تجعل العـلاج بالإنسولين أكثر انتظاما، ويمكن التحكم فيه بشكل أفضل مما يقلل بالتـالى التهديدات الخطـيرة للصحـة. وعلـى المدى الطويل، قد يصبح ممكنا زراعة الخلايا الناتجة من الهندسة الوراثية مباشرة فى كائن حى فتعطى علاجا للعجز الوراثى أو النقص الهرمونى.

الحفز الحيوى Biocatalysis

الإنزيمات ـ هى البروتينات التى تعمل كحفازات فى التفاعلات الكيموحيوية ـ وهى البـؤرة الأساسية لفرع آخر أيضا من التقنية الحيوية والكيمياء. وسوف تعزز قدرة تقنيات الأحماض النووية دنا DNA المدمجة على التحكم فى تخليق الإنزيمات من استخدام الميكروب كحفاز حيوى بصفـة أكيدة. أولا: سوف يمكن إنتـاج أى إنزيم موجود فى الطبيعة (تقريبا) بتكلفة قليلة. ثانيا: وهو الأمر الأكثر إثـارة ـ إمكانيـة إتقـان الطـرق الحاليـة لتحضير حفازات حيوية ـ التى لاتوجد الآن فى الطبيعة ـ من خلال تحضير دقيق للحمض النووى دنا DNA.



ولقد أمدت طرق الأشعة السينية البلورية الكيميائيين بفهم مفصل للتراكيب ثلاثية الأبعاد لبعض الإنزيمات. ومازالت هناك حاجة إلى مزيد من البحوث الكيميائية لفهم العلاقة بين التركيب الكيميائى للإنزيمات وفاعليتها الحفزية قبل إمكانية تحقيق التصميم المنطقى لمثل هذه الحفازات الحيوية المخلقة بيولوجيا.

كما كان تطوير الطريقة التى أطلق عليها *تثبيت الإنزيم* (*enzyme immobilization*) مساعدا حديثا فى الحفز البيولوجى. ففى هذه الطريقة تستخدم دعامة صلبة للإمساك بالإنزيم فعليا فى حالة سكون. ويؤدى هذا إلى تثبيت الإنزيم، وزيادة كمية المادة التى يقوم بتحويلها إلى المنتج المطلوب. وهو يبسط كذلك تنقية الناتج حيث يمكن فصل الإنزيم بسهولة أكثر عن المنتج النهائى. وأحد الأمثلة لهذه التقنية هو استخدام الإنزيم الساكن بنسلين اسايليز Penecillin acylase لتحويل المضاد الحيوى الموجود طبيعيا بنسلين – Penecilin G – إلى حمض ٦ أمينو البنسلانيك (6-amino penecillanic acid (6-APA)). ويزيل إنزيم الأسايليز سلسلة الذرات المتصلة بذرة نيتروجين (N) الأمينو فى بنسلين .G وعندئذ تضاف سلاسل أخرى من الذرات كيميائيا عند ذرة النيتروجين هذى، لتنتج مركبات بنسلين شبه مخلقة للاستخدام الطبى.

penicillin acylase

بنسلين G   حمض ٦ ـ أمينو البنسلانيك

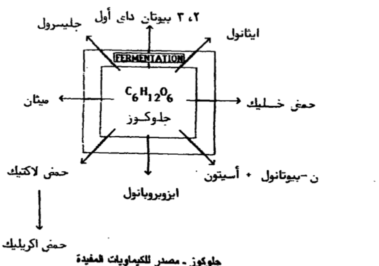
تثبيت الإنزيم يحسن البنسلين

وفى مثال آخر فإنه يمكن تحويل نشا الذرة إنزيميا إلى جلوكوز. ويستخدم حينئذ أحد الإنزيمات الثابتة – جلوكوز أيزوميراز glucose isomerase – لتحويل بعض الجلوكوز إلى الفركتوز الأصلى الأكثر حلاوة. وينتج سنويا ما يزيد عن مليونى طن مترى من عصير الذرة عالى الفركتوز فى الولايات المتحدة الأمريكية.

ولا تتطلب تقنية التثبيت عزل إنزيم معين بالضرورة. فإنه يمكن تثبيت حركة خلايا بأكملها تحتوى على الإنزيم على سطح صلب. ولقد أمكن – على سبيل المثال – تثبيت خلايا كاملة من بكتيريا *إى كولاى E.coli*، واستخدامها لتحفز التحول الكيميائى لحمض الفيوماريك fumaric والأمونيا إلى حمض الاسبارتيك aspartic – وهو أحد وحدات الأحماض الأمينية البنائية للبروتينات. وبالإضافة إلى ذلك، فإنه يمكن استخدام خلايا الخميرة المثبتة حركتها فى عمليات التخمير التى ينتج عنها الكحول (الإيثانول). ولقد تم إجراء هذه العملية صناعيا فى مصنع تجريبى كبير.

ولاتكتمل أى مناقشة للحفازات الحيوية بدون الحديث عن الكتلة الحيوية. إن كمية صغيرة نسبيا من الكتلة الحيوية المتوافرة - فى الوقت الحالى - فى الولايات المتحدة الأمريكية يتم تحويلها إلى كيماويات مفيدة من خلال التقنية الحيوية. وهناك اهتمام متزايد بتحويلات الكتلة الحيوية، حيث أن مخزون الأرض من المواد الخام التى يرجع أصلها إلى الحفريات (مثل زيت البترول الخام) محدود وغير قابل للتجديد. وعلى أى الأحوال، فإن الحجم الكامن للمواد السليولوزية (مادة النبات) التى يمكن تحويلها إلى كيماويات صناعية هو حجم كبير. وتتطلب التحولات الواسعة النطاق للكتلة الحيوية إلى كيماويات صناعية، مصدرا من الكتلة الحيوية ثابتا [مستديما] ورخيص الثمن نسبيا. ومن وجهة النظر الفنية يعتبر المولاس [العسل الأسود]، والنشا المستخلص من الذرة أو القمح، والسكر موادا مناسبة تماما للتخمر. فيمكن تحويلها بسهولة إلى جلوكوز، وبالإضافة إلى ذلك - فإن الكائنات الدقيقة معروفة بتحويلها الجلوكوز إلى منتجات كيميا وية عديدة مفيدة. وعلى أى الأحوال هناك حاجة إلى هذه المواد الأولية أيضا فى الغذاء، وهى معرضة لتغيرات واسعة فى الثمن والوفرة تعتمد على نجاح المحصول والسياسات التجارية.

وتقدر الكتلة الحيوية المتوقع توافرها من نفايات الزراعة والغابات بما يزيد عشر مرات عن المصادر المذكورة سابقا. وتعتبر هذه الكتلة الحيوية أقل عرضه للتغيرات من ناحيتى الثمن والوفرة. ولكن لسوء الحظ، فإنها مصنوعة فى أغلبها من الليجنوسليولوز (ليجنين وسليولوز وهيميسليولوز). ويقاوم اللجنين - وهو مركب خشبى يوجد فى النباتات - التكسير المحفز بيولوجيا، ويتداخل ماديا مع تخمر المواد السليولوزية. ولذلك، فلابد من معالجة ليجنوسليولوز الكتلة الحيوية بطريقة كيميائية مسبقا لإزالة اللجنين. وفيما عدا استخدام اللجنين كوقود قابل للاحتراق، فإنه لم يتم تطوير استخدامه على نطاق واسع، وغالبا ما يصبح نفاية. ولذلك فما زال الحفز الحيوى لهذه المصادر الوفيرة من الكتلة الحيوية ينتظر مزيدا من التطور فى التعديلات الكيميائية للمواد الخام.



جلوكوز - مصدر للكيماويات المفيدة

الخلاصــة Conclusion

كان التقدم فى التقنية الحيوية - خلال العقدين الماضيين - مذهلا. ويمكن الآن برمجة الخلايا الحية لتعطى منتجات تتراوح بين الجزيئات البسيطة نسبيا إلـى البروتينـات المعقدة. ولقد بدأنا فقط فى إدراك الاحتمالات الهائلة لتقنيات الأحماض النووية دنا DNA المدمجة كوسيلة للحصول على مواد بروتينية كانت مكلفة جدا فى السابق، أو يستحيل الحصول عليها بكميات كبيرة. ولقد أثبتت الحفازات الحيوية أهميتها فعلا فى الإنتاج على نطاق واسع لكيماويات صناعية متعددة. وسوف يتطلب التقدم المستمر فى التقنيـة الحيويـة الجهـود المتضـافرة وكذلك الدفعات الفردية فى تخصصات عديـدة بمـا فيهـا الكيميـاء، والهندسـة الكيميائيـة، والبيولوجيـا الجزيئيـة، والميكروبيولوجيا، وبيولوجيا الخلية.

قراءات إضافيــة

Chemical & Engineering News

"Biomaterials in Artificial Organs" by H.E. Kambic, S. Murabayashi, and Y. Nose, vol. 64, pp. 31-48, Apr. 14, 1986.

"ACHEMA Features Biotechnology's Bigger Role in Chemical Technology" by J.H. Krieger and D.A. O'Sullivan (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 31-40, June 24, 1985.

"Single Cell Protein Process Targeted for Licensing" by J.H. Krieger (C.& E.N. staff), vol. 61, p. 21, Aug. 1, 1983.

"Mammalian Cell Culture Methods Improved" (C.& E.N. staff), vol. 61, p. 26, Jan. 10, 1983.

Science

"Solid State Synthesis" (Nobel Address, Chemistry, 1985) by B. Merrifield, vol. 232, pp. 341-347, Apr. 18, 1986.

"Automated Chemical Synthesis of a Protein Growth Factor for Hemopoietic Cells, Interleukin-3" by I. Clark-Lewis, et al. (5 co-authors), vol. 231, pp. 93-192, Jan. 10, 1986.

السوائل المغناطيسية - احتمالات جذابة

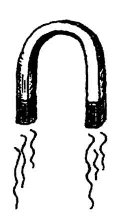
Magnetic Fluids - Attractive Posibilities

حين نسمع كلمة "مغناطيس" يتصور أغلبنا شكل حدوة الحصان وعلاقتها الحميمة مع المسامير ودبابيس الأوراق المعلقة بها، أو أحد هذه الأشياء التى نضعها على باب الثلاجة لنمسك بها رسالة. ولكن ما هى الصور التى تأتى إلى عقولنا حين نحاول أن نتصور "سائل" مغناطيسى؟ إن الاحتمالات تجذب الخيال.

والسؤال الأول: هل هذه السوائل موجودة أصلا أم لا؟ وهل هناك رسوبيات كبيرة من السوائل المغناطيسية قابعة فى أعماق الأرض فى انتظار استكشافها؟ الإجابة بالنفى. وهل نستطيع صنع سائل مغناطيسى بصهر الحديد أو النيكل أو الكوبالت أو بعض المواد الحديدومغناطيسية الأخرى؟ عفوا، لن يحدث، فكل مادة مغناطيسية تفقد مغناطيسيتها عندما تسخن إلى درجة أعلى من درجة حرارة محددة خاصة بها.

ومع ذلك فإن السوائل المغناطيسية موجودة، إلا أن المصطلح يشير إلى تعلق جزيئات صغيرة من مادة حديدومغناطيسية فى داخل سائل. ولقد حاول العلماء صنع سوائل مغناطيسية بهذه الطريقة منذ حقبة السبعينيات فى القرن السابع عشر، وذلك حين مزج أحدهم حزمة من برادة الحديد والماء. ولقد قطعنا شوطا طويلا منذ ذلك الحين، فالسوائل المغناطيسية الآن حقيقة عملية.

إن أحد المشاكل الرئيسية فى السائل المغناطيسى هو الحفاظ على الجسيمات الصغيرة دون أن تتجمع مع بعضها بعضا، وهناك قوتان تعملان على جعل هذه الأجسام تتكتل [تتشابك] معا؛ إحداهما تجاذب المغناطيسيات الصغيرة مع بعضها بعضا، والأخرى - وتشكل القوة الأكبر- هى قوى تجاذب فان درفال بين الذرات التى تكون هذه الجسيمات. ولقد اكتشف الكيميائيون طرقا للتعامل مع هاتين القوتين. أولا فهم يستخدمون جسيمات بالغة الصغر لتمنع التكتل نتيجة للجذب المغناطيسى؛ جسيمات متناهية الصغر لدرجة أن قطرها يبلغ مائة أنجستروما! وبعد ذلك، فإنهم يغطون الجسيمات بمواد خافضة للتوتر السطحى - "سطاحات" تغطى كل جسيم بطبقة سمكها جزيىء واحد. ويؤدى ذلك إلى مقاومة قوى فان درفال بالحفاظ على الجسيمات على مسافة من بعضها بعضا.



ولقد كان أحد المغناطيسيات السائلة العملية الأولية مصنوعا من مزيج من جسيمات أكاسيد الحديد (FeO, Fe_2O_3) ـ يسمى الماجنيتايت ـ فى الكيروسين. وكان السائل المستخدم لخفض التوتر السطحى حمض الأولييك oleic acid، وهو جزيء طويل ذو مجموعة كربوكسيل "للرأس" وسلسلة تحتوى على ١٨ (ثمانية عشر) ذرة كربون "للذيل". واستخدمت ـ منذ ذلك الحين ـ العديد من الجسيمات، والسوائل، والمواد الخافضة للتوتر السطحى المختلفة بنجاح.

وتمتلك السوائل المغناطيسية خواصا عديدة غير عادية ومفيدة، فهى تستطيع "الالتصاق" مغناطيسيا على جزء حديدى حيثما توضع تماما، أو يمكن التحكم فيها وتحريكها بواسطة مجال مغناطيسى، أو يمكنها تزويدنا بلواصق محكمة جدا لمنع تلوث الأجهزة الحساسة. ويمكن استخدام هذه السوائل كمادة تشحيم بوضعها تماما حيثما يتوقع حدوث نحر. والسوائل الحديدية ـ كما يطلق عليها ـ تستخدم كموانع للتسرب ومحامل [مراكز تحميل] حول أعمدة الإدارة فى الآلات. وتستطيع قطرات عديدة أن تخلق لاصقا محكما غير قابل للإختراق حول عمود الإدارة بينما ما زالت تقلل الاحتكاك. وتستخدم السوائل الحديدية فى اللحامات محكمة الهواء فى الأفران المستخدمة لتنمية بلورات السيليكون، وكذلك فى اللحامات لأجهزة الليزر الغازية، والمحركات، والنوافخ، وفى حركات الاسطوانات فى أجهزة الحاسوب [الكمبيوتر]، حيث تعمل هذه المحكمات عند سرعات دوران بالغة الارتفاع، وحيث يمكن لجسيم واحد من الغبار على رأس المسجل أن يحطم سطحه. وتستخدم السوائل المغناطيسية أيضا فى أجهزة مكبرات الصوت، وفى الأحبار المغناطيسية ـ مثل تلك الموجودة على صكوك المصرف الخاصة بنا. بل يدور الحديث حول استخدامها فى الطب لإغلاق الشرايين مؤقتا بدون أذى. ويمتد مستقبل السوائل المغناطيسية أبعد من الخيال ـ فهذه الإبداعات "الجذابة" تشد المغناطيس نفسه إلى أبعد مما هو متوقع.

٣ - ز مكاسب اقتصادية

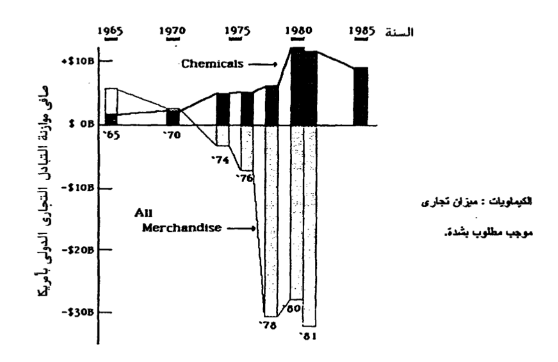
III-G Economic Benefits

مقدمـــة

الصناعة الكيميائية لها مجال هائل، فهي تشمل الكيماويات غير العضوية، والعضوية المستخدمة في الصناعة، والبلاستيك، والأدوية والمنتجات الطبية الحيوية الأخرى، والمطاط، والأسمدة والمبيدات، والطلاء، والصابون، ومستحضرات التجميل، واللواصق، والأحبار، والمفرقعات، وغيرها وغيرها... وتقدر قيمة مبيعات الكيماويات الأمريكية في السنوات الأخيرة بما يقرب من مائة وخمسة وسبعين - مائة وثمانين بليون دولار أمريكي، مع ميزان يميل إلى زيادة الصادرات على الواردات فيما بين ثمانية بلايين إلى إثنى عشر بليون دولار. وتقدر الأيدي العاملة في صناعات المنتجات الكيماوية، والصناعات التابعة لها، بأمريكا بما يزيد عن مليون شخص، يشملون مايزيد عن مائة وخمسين ألف عالما ومهندسا. ومن ثم فإن الأرقام كبيرة والتأثير في الاقتصاد هام. وعلى الرغم من ذلك فإنها لاتشير بالقدر الكافي إلى الوجود بعيد المدى للكيمياء وتأثيرها في كافة أنحاء المجتمع الأمريكي. ويتم توفير المنتجات الكيميائية لعدد لا يحصى من الصناعات الأخرى ليتم تشغيلها وإعادة بيعها. وبالإضافة إلى ذلك، فإن العمليات الكيميائية وفيرة ومتنامية في التصنيع الحديث، ويتم استبدال العمليات الميكانيكية مثل القطع، والثني، والحفر، وتثبيت البرشام بعمليات الحفر الكيميائي، والطلاء، والبلمرة، والربط التقاطعي، والتلبد الكيميائي، وهكذا. فعلى سبيل المثال، يتم إنتاج الدوائر الإلكترونية الدقيقة من خلال خطوات متتابعة من العمليات الكيميائية، ربما تصل الى مائة خطوة تشغيل. وفي النهاية، فإن الكيمياء هي العلم الذي يعتمد عليه فهمنا للأنظمة الحية. ويتم فهم الوراثة الآن من منظور التركيب الكيميائي للمادة الجينية، فالمرض وعلاجه عمليات كيميائية. وكل دواء يصفه الطبيب هو مركب كيميائي تعتمد فاعليته على التفاعلات الكيميائية التي ينشطها أو يتحكم فيها.

إن مناخ العمل والتجارة في الصناعة الكيميائية معقد ومتغير. والموقف في الولايات المتحدة الأمريكية صعب بوجه خاص نظرا لعوامل عديدة متباينة، وفريدة، خاصة بالمجتمع الأمريكي. والقانون المقاوم للاتحاد الاحتكاري في الولايات المتحدة الأمريكية لا يشجع الفعاليات التعاونية من جانب المؤسسات الأمريكية بينما يتم تشجيع المشاركات التعاونية بين المؤسسات الأجنبية والحكومة في خارج الولايات المتحدة

الأمريكية. وكثيرا ما تكون السياسات الحكومية التى تتعلق بالصناعات القائمة على العلم أفضل فى الخارج منها فى الولايات المتحدة الأمريكية.



الكيماويات : ميزان تجارى موجب مطلوب بشدة.

ويتزايد النشاط العالمى فى ساحة البتروكيماويات حيث تقوم الدول المتحكمة فى الخام المخزون الوفير، ورخيص الثمن، بإقامة مجمعاتها التصنيعية لتكرير زيت البترول، وإنتاج متبلمرات، ومنتجات أخرى ذات قيمة أعلى. ويبدو محتملا أن هذا الجهد الأجنبى سوف يتركز فى السلع التى لها أسواق أكثر ثباتا (مثل الإثيلين جليكول والبولى إثيلين).

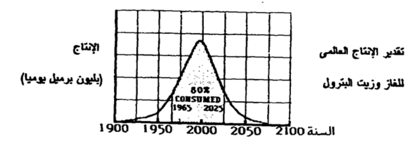
ويجب أن تستجيب الصناعة الكيميائية أيضا للقلق العام المتزايد على الصحة والأمن المتعلق باحتمالات التعرض للكيماويات السامة. ويشكل ذلك حركة متقدمة جدا فى الولايات المتحدة الأمريكية، حيث يتراوح الاهتمام بين القلق الخفيف والهلع. ولابد أن تؤدى ردود الأفعال هذه ـ اقتصاديا ـ إلى تكلفة أعلى لتحقيق الحماية البيئية المطلوبة، وتأمين العاملين، وإقامة الدليل على أمان المنتجات الجديدة وفاعليتها، وتوفير الحماية ضد المسئولية القانونية للمنتج. ومن البديهى، فإن هذه التكلفة يتم تحميلها دائما للمستهلك، إلا أنها تؤثر فعليا فى قدرة الصناعة الأمريكية على المنافسة حين لا تشعر نفس الصناعات فى الخارج بالأثر الكامل لهذه الضغوط.

وليس مدهشا أن يصبح نمو ومستقبل الشركات الكيميائية فى الولايات المتحدة الأمريكية سببا للإهتمام القومى. فالمستوى المرتفع للمعيشة فى الولايات المتحدة الأمريكية يدين بقدر كبير لإبداعات المشروعات

الكيميائية الوطنية وإنتاجيتها. ويعتمد الحفاظ على هذا المستوى من المعيشة إلى حد بعيد على مدى استطاعة الولايات المتحدة الأمريكية أن تبقى مشاركا قويا وقياديا فى التقنيات المعتمدة على الكيمياء. ولقد كان المفتاح الرئيسى للنجاحات السابقة هو قوة البحوث فى الجامعات الأمريكية، والاستخدام الفعال لاكتشافاتها الجديدة لتطوير منتجات جديدة يحتاجها المجتمع. ويعتبر التعضيد القوى لهذا المجتمع البحثى الأكاديمى متطلبا أوليا حساسا للحفاظ على الحيوية المستمرة للصناعة الكيميائية الأمريكية.

الطاقة والمخزون Energy and Feedstocks

الطاقة والمخزون الكيميائى مرتبطان ببعضهما بعضا من خلال اعتمادهما الكامل على البترول. وتعتبر استخدامات الطاقة هى المسئولة عن استهلاك معظم هذه المواد العضوية. ويستمر حرق البترول بمعدل متزايد دائما، وتتصل هذه الحقيقة مباشرة بأزمة الإمداد المستقبلية. ويتعامل الناس فى معظم انحاء العالم، مع الحرارة والمواصلات المشتقين من البترول، كأمر مسلم به. وبالتالى فإن النضوب الحتمى لمصادر بترول الكرة الأرضية سوف يؤثر بشدة فى أسلوب حياة الناس ومستوى معيشتهم ومستواها فى كل مكان. وسوف تصبح تأثيرات النضوب مؤكدة خلال عقدين، وقاسية خلال أربعة عقود. ولقد قدر "هوبرت" أن ثمانين فى المائة من كل إنتاج العالم من زيت البترول والغاز سوف يستهلك بين عامى ١٩٦٥ و ٢٠٢٥م. ويبدو هذا التقدير - الذى تم إجراؤه فى عام ١٩٧٠ - متوافقا مع الاكتشافات الحالية ومعدلات الاستهلاك، ولم يستوعب الجمهور تماما تداعياته الخطيرة.



وتمثل الاستخدامات البتروكيماوية للبترول نسبة مئوية بسيطة من المجموع، تتراوح بين ثلاثة إلى خمسة فى المائة بأغلب التقديرات، وبالتالى فإن الصناعة الكيميائية ليست هى السبب فى عصر النضوب القادم، إلا أنه سوف يتم الشعور بتأثيرات هذا النضوب فى داخل الصناعة، حيث يتغير المخزون والعمليات الإنتاجية. ومع ذلك فإن الاستخدامات البتروكيماوية تتميز بالأسعار التجارية العالية، وتستطيع أن تتحمل الزيادة المقبلة فى الأسعار - التى جلبها نقص مخزون البترول والغاز - بشكل أفضل من الاستخدامات المتعلقة بالاحتراق. وعلاوة على ذلك، فإن عمليات تحويل الفحم إلى أشكال مناسبة للاستخدام كمخزون كيميائى معروفة الآن،

ورسوبيات الفحم هى الأكثر وفرة. وبالتالى فإنه من المتوقع أن يكون تأثير نضوب البترول فى المخزون الكيميائى أقل ضررا من تأثيره فى إنتاج الطاقة.

تجديد صناعاتنا Renewing Our Industries

المنافسة العالمية هى مشكلة عامة تواجه الصناعة الأمريكية. ومن أمثلة الصناعات التى جابهت مشاكل خطيرة: الحديد، والسيارات، والاتصالات، والنسيج، وأدوات صنع الآلات. ومن المفيد أن نتعرف على رد الفعل لهذه الضغوط فى صناعة السيارات، فهى تظهر الدور المحورى للكيمياء فى الحفاظ على موقع الولايات المتحدة الأمريكية وتحسينه.

لقد تطورت صناعة السيارات الأمريكية إلى مشاريع عملاقة خلال النصف الأول من هذا القرن، فحظيت المنتجات الأمريكية فى حقبة الخمسينيات والستينيات بنجاح عظيم. فلقد كانت المركبات كبيرة، وثقيلة، وقوية، كما كان الوقود وفيرا ورخيص الثمن. ولم يكن هناك سبب للتوفير أو الترشيد، ولذلك فلم يأخذ المشترون فى الاعتبار اقتصاديات البترول للسيارة الأمريكية. وعلاوة على ذلك فلقد شقت قلة من السيارات المصنوعة فى بلاد غير أمريكية، طريقها إلى أمريكا الشمالية. وبحلول منتصف عقد الستينيات على أى حال، دخلت [شركة] فولكس فاجن السوق الأمريكى بمبيعات تزيد عن نصف مليون سيارة اقتصادية صغيرة فى العام. وفى خلال حقبة السبعينيات، ازداد تأثر السوق الأمريكى بسيارات صنعت فى اليابان، فلقد طور اليابانيون أكفأ مصانع بناء السيارات فى العالم وأكثرها إعتمادا على الميكنة [التقنية الآلية]، وذلك باتباع سياسة مثابرة لتجميع معلومات التصميم، والتقنية، والهندسة، والتجميع من دول أخرى. ولقد أفرزت هذه الإمكانيات – مع الالتزام بالجودة – أكثر سيارات العالم كفاءة فى استخدام الوقود، وأقلها تكلفة، فى زمن بدأت ترتفع فيه أسعار الجازولين بشدة.

وصدرت فى ذات الوقت، فى الولايات المتحدة الأمريكية، التشريعات المضادة للدخاب [الدخان الضبابى] والغازات الملوثة للهواء، التى تتطلب وقودا اقتصاديا بدرجة أكبر، كما وضعت حدودا صارمة على تلوث الهواء المنبعث من السيارات. ولذلك تعين على السيارة الأمريكية أن تتغير بشدة. وكان الاستثمار المطلوب من الصناع عاليا جدا. نحو ثمانين بليون دولار أمريكى. ولقد أمكن تحقيق الهدف الخاص بمكافحة التلوث الناجم عن دخاب العادم من خلال تطورات عديدة شاركت فيها الكيمياء: مواد حديثة وأخف وزنا، وتحسن فى التحكم فى الاحتراق وكفاءة الآلات، ومعالجة العادم حفزيا، وتخفيض التآكل، وتقليل الحجم، وتحسين جهاز نقل الحركة، ...الخ.

لقد استخدمت المتبلمرات، والألومنيوم، والسبائك الحديدية شديدة القوة لخفض وزن السيارة. وتقوم الكيماويات الجديدة المستخدمة كمضافات للبترول، وكذلك التركيبات والصيغ المطورة من المطاط للأنابيب والخراطيم، بحل مشاكل الحرارة فى بعض أجزاء المحرك التى سببتها تصميمات الديناميكا الهوائية التى تظهر فى الغطاء المنحدر. ولقد تحسنت جودة الركوب فى السيارات الأصغر من خلال استخدام المطاط البيوتيلى الخامد للاهتزازات. وتم إعادة صياغة تركيبات إطار السيارات الخارجى [الملامس للأرض] لتقليل مقاومة دوران العجل. وتم تطوير دهانات جديدة عالية الصلابة لخفض تلوث الهواء من طلاء السيارة. وتم استخدام نظم الحماية من التآكل المبنية على أسس الكيمياء لإطالة عمر السيارة. وتحتوى كل سيارة أمريكية حاليا على ما يزيد عن خمسمائة رطل من البلاستيك، والمطاط، والسوائل، والدهانات، وموانع التسرب، ومواد التشحيم، وكلها نواتج من الصناعة الكيميائية.

ومن المؤكد أن هناك استخدامات إضافية لمواد البلاستيك قادمة فى الطريق، فالتشكيل بالحقن المتفاعل هى عملية تم استحداثها لعمل أجزاء كبيرة مثل حواجز الاصطدام [الرفارف] وأغطية محرك السيارة. كما ظهرت حاليا المواد المتراكبة عالية الأداء - مثل الألياف الجامدة فى شبكية متبلمرة - فى شكل عصا القيادة، والزنبرك متعدد الطبقات. وهناك بعض نماذج السيارات الحديثة لها هياكل وأجسام صنعت من متبلمرات متراكبة. وقد يؤدى استخدام المتبلمرات المتراكبة فى السيارات الحديثة إلى طرق تصنيع - وتصميم جديدة تؤدى إلى خفض عدد الأجزاء التى يجب تجميعها إلى حد كبير. وعلاوة على ذلك، فإن بعض التصميمات الحديثة للطائرات الخفيفة لها هياكل تكاد تكون مصنوعة بالكامل من المتراكبات. وسوف تفضى مثل هذه التطورات إلى تقليل المشاكل التى تواجهها صناعة السيارات والصناعات الأمريكية الأساسية الأخرى، وهى مشاكل تنشأ من خليط معقد من مفاضلات تاريخية، وضغوط اجتماعية، وتشريعات، ومنافسة خارجية عنيفة.

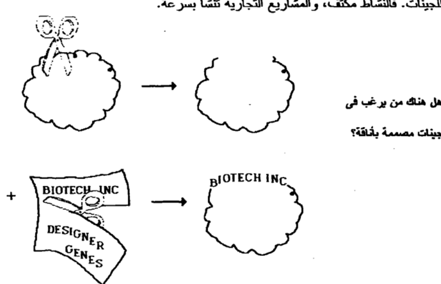
آفاق جديدة New Horizons

بينما تتغير الصناعة الكيميائية، أصبح علم الكيمياء متداخلا بشدة مع مجالات أخرى من العلوم والتكنولوجيا. ولابد للكيميائى أن يكون ماهرا بدرجة متزايدة فى التعامل مع موضوعات فى تقنيات متصلة ببعضها بعضا. والكيمياء عامل خطير فى إمداد الصناعة الأمريكية بالمواد والعمليات، وفى مقابلة المدى الواسع من الاحتياجات، من صناعات قائمة (مواد الأقطاب الجديدة لإنتاج الألمونيوم، القهوة الخالية من الكافيين، مكسبات الطعم الحلو للصناعات الغذائية، ...الخ)، إلى صناعات سريعة النمو، ذات تقنية عالية (المتراكبات للطائرات، السيراميك للإلكترونيات والمحركات، البروتينات الصيدلية،...الخ). وتتطلب كل من

هذه المجالات تطويرا فى المنتجات الكيميائية التى تستجيب لأسواق خارج مجال الكيمياء، وفيما يلى أمثلة نموذجية.

التقنية الحيوية Biotechnology

التقنية الحيوية ليست جديدة، فلقد عرف القدماء كيف يخبزون ويخمرون منذ آلاف السنين. وعملية التخمير والفصل والتنقية، شائعة منذ زمن طويل. ولكن، حين أصبحت التراكيب الجزيئية والكيمياء الأساسية للمواد الجينية معروفة، فإن عصرا جديدا من التقنية الحيوية قد أشرق (أنظر الفصل الثالث ـ و). ولقد أدى ذلك إلى عمليات التقطيع المتبوعة بالتوصيل المقترن splicing [التفصيل] للجينات التى مكنت متخصصى الكيمياء الحيوية من أن يجعلوا البكتيريا تنتج جزيئات معقدة ذات نشاط بيولوجى. ولقد وجدت الإنزيمات التى تقوم بكسر الروابط الكيميائية فى سلاسل الحمض النووى دنا DNA عند مواقع محددة، وتسمح بإدخال أحماض نووية دنا DNA غريبة بروابط كيميائية جديدة. وسوف يقوم حمض الخلية النووى دنا DNA المحور حينئذ بإنتاج بروتينات طبقا لشفرته المعدلة. وقد تكون نواتج البروتين هرمونات، أو مضادات أجسام، أو مركبات كيميائية معقدة أخرى مرغوب فيها ولها خواص ووظائف محددة. ومن المتوقع أن يصبح الانترفيرون ـ المنتج بالبكتيريا عن طريق جينة آدمية تم تقطيعها وتوصيلها المقترن فى المكان المناسب ـ قيما فى علاج العديد من الأمراض. ويتم فعلا تسويق الانسولين الآدمى الناتج من خلال تقنيات الفصل والتوصيل الطرفى المقترن للجينات. فالنشاط مكثف، والمشاريع التجارية تنشأ بسرعة.



هل هناك من يرغب فى جينات مصممة بأناقة؟

إن مجال التقنية الحيوية مجال مثير ويدعو للتفاؤل بالنسبة للعلماء، والمهندسين، والمستثمرين. وعلى الرغم من أن بعض التوقعات قد يكون مبالغا فيها، إلا أنه لا يوجد شك فى أن هذا المجال سوف يعطينا العديد من

التطورات الاقتصادية الهامة فى العقود القادمة. وتتبوأ الولايات المتحدة الأمريكية قيادة العالم حاليا فى البحوث الأساسية فى مجال الكيمياء، والبيولوجيا الجزيئية، لتثرى مجتمعا تجاريا فعالا. كما أن لأوربا بحوث قوية متصلة بهذه المجالات، ولليابان مكان قيادى فى إجراء عمليات التخمير. وسوف تأتى التطورات التى تقرر مستقبل هذا المجال من خلال فهم عميق للبيولوجيا على المستوى الجزيئى. كما ستكون البحوث الأساسية الجارية على التركيب الجزيئى، وكيمياء الجزيئات البيولوجية، عنصرا حاسما حين نجلب التقنية الحيوية إلى الاستخدام العملى.

الخزفيات عالية التقنية High-Technology Ceramics

الخزفيات هى مواد ذات ثباتية وصلابة فى درجات الحرارة العالية، وهى قابلة للكسر ولذلك فمن الصعب تشكيلها فى عمليات التصنيع. والخزفيات لها أهمية تجارية رئيسية الآن لمكونات الأجهزة الكهربية، والمحركات، والأدوات، ولها مدى واسع من التطبيقات الأخرى حيث تكون الصلابة، والجمود، والثبات فى درجات الحرارة العالية مطلبا أساسيا. ويمكن التكهن بالتطورات الرئيسية فى استخدامها نظرا للتراكيب الكيميائية الجديدة وطرق التصنيع المبتكرة. وقد كانت تصنع ـ لقرون طويلة ـ قطع الخزفيات من جسيمات دقيقة معلقة فى سائل (ملاط)، أو عجيينة من معدن طبيعى مطحون. ويتم تشكيل الملاط، أو وضعه فى قالب فى الشكل المرغوب، و"يحرق" عند درجة حرارة عالية تكفى لحرق مكونات الملاط المضاف، وصهر وتوصيل الجسيمات المعدنية حيث تتلامس. ونحن نعلم الآن أن قوة الجسم النهائى تتحدد بشكل حاسم عن طريق العيوب والشوائب الصغيرة الموجودة به.

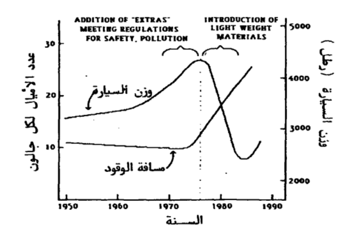
ويتم الآن تطوير عدد من الطرق الكيميائية لتحضير مواد أولية جديدة لتصنيع الخزفيات التى سوف تؤدى إلى منتجات نهائية خالية من العيوب بشكل أكبر. وتعتمد هذه الطرق على التحكم فى كيناتيكية [حركية] التفاعل وتفصيل الخواص الجزيئية طبقا للحاجة. فعلى سبيل المثال، يستخدم التحلل المائى المحكوم للمركبات العضوية الفلزية لتوليد جسيمات خزفية عالية التجانس (تقنيات الغرويات الجيلاتينية sol-gel technology). ويمكن غزل المتبلمرات العضوية الفلزية إلى ألياف، ويتم حينئذ حرق كل شيىء ـ فيما عدا هيكل المتبلمر ـ لينتج موادا تتحمل الحرارة العالية مثل كربيد السيليكون. ويمكن إنتاج طبقات خارجية متجانسة، ومقاومة للحرارة فى الأشكال المرغوبة، وذلك باستخدام تفاعلات المركبات المتطايرة فى درجة حرارة عالية، متبوعة بترسيب للنواتج يمكن التحكم فيه على جسم صلب مشكل مسبقا. ويمكن ـ على سبيل المثال ـ تصنيع أجزاء محرك الطائرة النفاثة بهذه الطريقة. كما يمكن أن تؤدى إضافة الشوائب المناسبة "عوامل الغمس doping

agents" إلى تغيير الخواص بدرجة هائلة، فيمكن - على سبيل المثال - تقسية [زيادة صلابة] خزفيات الألومينا بشكل محسوس بإضافة الزركونيا؛ ثانى أكسيد الزنك ZnO_2 الصلب.

المتراكبات المتقدمة والمتبلمرات الهندسية

Advanced Composites and Engineering Plastics

لقد أدى اكتشاف الألياف فائقة القوة - المبنية على الجرافيت المطمور فى متبلمر عضوى - إلى تطوير نوع جديد من المواد يشار إليه الآن "بالمتراكبات المتقدمة". وتكون هذه الألياف - مثل سلسلة الكربون الجرافيتية، أو ألياف معدنية، أو متبلمر هيدروكربونى ممتد - معلقة فى متبلمر تقليدى عال [مرتفع الوزن الجزيئى] مثل الإيبوكسى. ويمكن للمتراكب الناتج أن يظهر قوة شد مساوية تقريبا لتلك الخاصة بالحديد الإنشائى ولكن عند كثافة قليلة جدا. ونظرا لوجود هذه النسبة العالية بين القوة إلى الوزن، فإن هذه المتراكبات تجد تطبيقات كثيرة فى الصناعة الخاصة بطيران الفضاء. ولقد أدى استخدام هياكل الطائرة ومكوناتها الأخرى المصنوعة من المتراكبات إلى تحقيق تخفيضات محسوسة فى وزن الطائرات التجارية، والحربية. وتشمل التطبيقات الأخرى الأجسام الفضائية، والأدوات الرياضية، وأجزاء مكونات السيارة (مثل عمود الإدارة، والزمبركات متعددة الطبقات)، وأجسام السفن.



المواد عالية القوة بالنسبة للوزن – ضاعفت المسافة التى تقطعها السيارة ١٩٧٥ – ١٩٨٥

لقد كان هناك أيضا تطور سريع فى تصميم مخاليط المتبلمرات للحصول على خصائص معينة أو سلوك بذاته. وتطلب النجاح لهذه "السبائك" أو "المخاليط" المتبلمرة درجة عالية من الفهم الكيميائى للتداخلات الجزيئية على الحدود الفاصلة للأطوار بين متبلمرين غير قابلين للذوبان فى بعضهما بعضا. ومثال ذلك مخلوط المتبلمر التجارى المسمى زيتل ى.ت. Zytel Y.T.R، وهو نايلون مقسى بهيدروكربون متمغط [مرن]. ولقد اعتمد

تطوير مثل هذا البلاستيك عالى الأداء على دراسات مكثفة للتداخلات عند الأسطح الفاصلة [البينية] بين المتبلمرات المختلفة.

كما تم تطوير مواد البلاستيك أيضا للاستخدامات عالية الحرارة مثل كتلة المحرك للسيارات. ولقد تم تجربة "محرك من البلاستيك" كنموذج أولى تجريبى يعتمد على راتنجات مقواة من بولى الأميد وبولى الإيميد فى سيارة سباق فعلية. ويمكن تخفيض مائتى رطل من وزن المحرك، مع تحقيق الفوائد الواضحة لاقتصاد الوقود.

وتتقدم كل هذه التقنيات بسرعة فى أرجاء العالم، فلقد تطور إنتاج ألياف الكربون بدرجة كبيرة فى اليابان، بينما تقود الولايات المتحدة الأمريكية الطريق إلى الألياف المتبلمرة عالية القوة. وتعتبر طبيعة مجال الربط بين الألياف وبينتها المتراكبة عاملا أساسيا فى الأداء التركيبى إلا أنه مفهوم كيميائيا بدرجة ضئيلة. وسوف تؤدى البحوث إلى تطور هذا المجال إلى حد كبير.

التصوير الضوئى Photoimaging

هدف التصوير هو إنتاج وثيقة دقيقة ودائمة لانطباع ذهني عن شيىء أو منظر ما. ولقد تطور تشغيل هاليد الفضة ـ بتاريخ يمتد مائة وخمسون عاما ـ من عمليات معقدة يقوم بها أخصائيون لديهم معرفة بسيطة بالكيمياء الضوئية إلى تسلية يمارسها بخبرة عدد هائل من الناس. ويسير مالك آلة التصوير على دعامتين واضحتين من البصريات والكيمياء لينتج صورا فى الحال ـ عادة دون أن يكون لديه أدنى إدراك لما يجرى فى داخل الكاميرا أو على سطح الفيلم. وتعطى النتيجة اتصالا شبه حى، وبهجة للناس، فى كل أنحاء العالم.

ويمكن تقسيم كيمياء عملية التصوير ـ بشكل مفيد ـ إلى الكيمياء الضوئية غير العضوية لهاليد الفضة، والكيمياء العضوية لعملية التحسيس [إضفاء الحساسية]، والإظهار [التحميض] وتكوين الصبغة. وحين يصطدم الإشعاع ببلورة دقيقة من هاليد الفضة فى الطبقة الحساسة للفيلم، تتكون صورة باهتة، يعتقد أنها تتكون من ذرات قليلة من فلز الفضة. ويعمل فلز الفضة كحفاز لاختزال كل حبيبات البلورات الدقيقة تحت التأثير الكيميائى للمادة العضوية سهلة التأكسد "المظهر". ويبلغ حجم حبيبات هاليد الفضة النموذجى فى فيلم التصوير الضوئى نحو ميكرونا واحدا، ويعتبر التحكم فى حجم وشكل الجزيئات شيىء هام. وعلى الرغم من أن هاليدات الفضة تكون حساسة للضوء فى النهاية الزرقاء للطيف فقط، إلا أنه يمكن تنشيط الحبيبات عند أطوال موجية أعلى بواسطة صبغات محسسة على سطح هاليد الفضة. ويتم كساء هذه الجزيئات على سطح هاليد الفضة فى طبقات يقل سمكها عن جزء من ألف من المليمتر. ويتم الحصول على اللون حين تتفاعل الصبغة المؤكسدة من المظهر مع مركب عضوى آخر لتعطى صبغة لها التدرج اللونى المرغوب. وبتركيب الألوان

الثلاثة الرئيسية، فإنه يمكن الحصول على أحد عشر لونا. ويتضمن التصوير الضوئى الملون التقليدى عمليات كيميائية عديدة يتم التحكم فيها بحرص، بما فيها الإظهار، والتبييض، والتثبيت، والغسيل.

وفى التصوير الضوئى الملون الفورى [اللحظى]: الذى تخرج فيه الصورة مباشرة من آلة التصوير] فلابد من تجميع هذه الخطوات فى صحيفة واحدة يمكن أن تعالج تحت الضوء الموجود بدون التحكم فى درجة الحرارة. ويحتوى الفيلم الآنى التقليدى على أكثر من إثنتى عشرة طبقة، يبلغ سمك كل منها نحو ميكرونا واحدا. وتكون العوامل الكيميائية الفيزيائية - مثل الذوبان، والانتشار - حساسة، مثلما تكون التفاعلات الكيميائية الحادثة فى الطبقات المختلفة خلال عمليات المعالجة. ويصعب إدراك مدى رقى الكيمياء فى التصوير الملون الفورى إذا أخذنا بعين الاعتبار سهولة استخدام آلة التصوير.

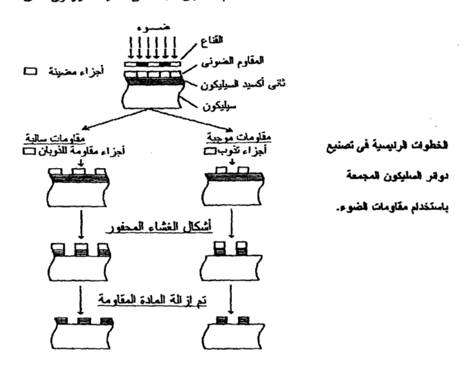
وفى هذه المنطقة الهامة من اقتصاد الولايات المتحدة الأمريكية، هناك إنجازات تقانية جديدة مستمرة فى الظهور، تتراوح بين التصوير الذى يقوم به الهواة إلى استخدامات ذات متطلبات كثيرة ومتخصصة، كالمقاومات الضوئية المستخدمة فى إنتاج أشباه الموصلات (أنظر فيما يلى)، ومسح موارد الكرة الأرضية بالأشعة تحت الحمراء بواسطة الأقمار الصناعية. ولقد كانت الولايات المتحدة الأمريكية هى رائدة العالم فى تقنيات التصوير الضوئى لسنوات عديدة فى صناعة تظهر فيها جليا الصلة بقوتها فى البحوث التقليدية فى الكيمياء الضوئية.

الأجهزة الالكترونية الدقيقة Microelectronic Devices

لقد أحدثت من قبل ثورة الإلكترونيات الدقيقة تأثيرا هائلا فى العالم الصناعى، ومن الواضح أن هناك المزيد فى الطريق. وأحسن آلة معروفة هى المعالجات الدقيقة، وهى دائرة كهربية معقدة بشكل مذهل ومجمعة وظيفيا، ومبنية على قطعة صغيرة من السيليكون النقى، تسمى "رقاقة chip". وتحتوى بعض المعالجات الدقيقة وكذلك رقاقات أجهزة الكمبيوتر الحديثة التى لها ذاكرة عالية السعة، على مئات الآلاف من أشباه الموصلات المفردة، أومكونات أخرى فى الحالة الجامدة مكدسة فوق قطعة من السيليكون تبلغ مساحتها حوالى ربع بوصة مربعة.

وتصنع هذه الرقاقات حاليا من سيليكون عالى النقاء، يحتوى على شوائب تم زرعها خصيصا لتكوين أجهزة منفردة ذات وظائف إلكترونية مرغوبة، مثل التكبير، أو التقويم، أو التحويل، أو تخزين معلومات منطقية بطريقة الفتح والغلق. ويتم حينئذ توصيل هذه الأجهزة الدقيقة "بأسلاك" معدنية على نطاق مجهرى. ويعتمد تصنيع هذه الأجهزة المتقنة التعقيد بدرجة حرجة على أغشية عضوية رقيقة (يقل سمكها عن ميكرون واحد) حساسة للإشعاع. وتشمل تقنياتها الكيمياء العضوية، والكيمياء الضوئية، وكيمياء المتبلمرات.

والسبب فى اختيار هذه الأغشية هو السماح للشـوائب أو "المغموسـات dopants" بأن تضـاف انتقائيا إلـى السيليكون الذى يكون شكل الدائرة الكهربية المرغوبة. ونظرا لوجود خطوات فى هذه العملية تتطلب درجة حرارة عالية، فإنه يتم استخدام طبقة رقيقة من ثانى أكسيد السيليكون لحجب السيليكون الموجود تحتها. ويحدد هذا الغطاء الحاجب [القناع] إن كان السيليكون الموجـود أسفله يتعرض للغمس. وتستخدم المـواد العضوية المسماه مقاومات الضوء لتكون الشكل الذى يتم نقله إلى طبقة ثانى أكسيد السيليكون هذى.



الخطوات الرئيسية فى تصنيع دوائر السليكون المجمعة باستخدام مقاومات الضوء.

فى التصوير بالطبع الحجرى photolithography [الأصل من الطبع على الحجر ـ والمقصـود هنا طبع شكل الدائرة عن طريق الحفر على رقيقة السيلكون شبه الموصل]، تبـدأ حـدوث التغيرات الكيميائيـة فـى مـادة المقاوم الضونى بالتعرض للضوء. ففى هذه التغيرات، يتم كسر (أو تكوين) الروابط الكيميائية التساهمية عند مجموعات كيميائية حساسة للضوء متصلة بتركيب المتبلمر. وتؤدى هذه التغيرات فى الروابـط الكيميائيـة إلـى حدوث ارتفاع (أو انخفاض) محلى فى درجة ذوبانية المقـاوم الضونـى فـى مذيـب مناسـب. وبالتـالى فإنـه بعد تعريض المقاوم الضونى للإشعاع من خلال الغطاء الحاجب، فإنه يمكن إظهارصورة الغطـاء الحـاجب بمجرد الغسل فى المذيب. وما لا يتم تقديره فـى العادة، هـو أن هـذه الذوبانيـة قد أمكـن تحقيقها مـن خـلال الكيمياء الضونية المصممة بعناية للمتبلمرات.

ولقد استطاعت مقاومات الضوء العضوية الموجودة حاليا تحقيق الفصل بين عناصر الدوائر التـى كـانت هناك حاجة إليها فى بداية السبعينيات، عندما كانت حدود ملامح الدائرة المنفردة تتراوح فـى مـدى حجم مـن

ثلاثة إلى عشرة ميكرونات. إلا أن الرغبة المستمرة فى الحصول على أجهزة أصغر تتطلب دوائر ذات ملامح أصغر وأصغر. كما أصبح واضحا منذ عقد مضى وجود حاجة إلى مقاومات ضونية جديدة، لأن المواد الحالية غير قادرة على تحديد ملامح الدوائر التى يبلغ حجمها ما بين ميكرونا واحدا وميكرونين، والتى سوف تظهر الحاجة إليها حالا. ولقد أمكن تطوير هذه المواد بواسطة البحوث فى مجال كيمياء المتبلمرات، والكيمياء الضونية، وكيمياء الإشعاع التى أجريت خلال العقدين الماضيين. ونظرا لأن عناصر هذه الدوائر لها أبعاد تقترب من الطول الموجى للضوء المستخدم عادة فى التصوير الضونى (٤ر٠ ميكرونا)، فإن تأثيرات التشتت التى تسببها الخطوط والعلامات على الغطاء الحاجب تصبح هامة. ويمكن تقليل هذه التأثيرات باستخدام إشعاع له طول موجى أقصر. ومن ثم فلقد تم بذل الكثير من الجهد من أجل التطور الممتد للمواد المقاومة والحساسة كيميائيا عند تعرضها لإشعاعات الضوء فوق البنفسجية قصيرة الموجة، وكذلك للأشعة السينية، بل والأشعة الإلكترونية بدلا من الأشعة فوق البنفسجية طويلة الموجة المستخدمة الآن.

ويصنع الآن الغطاء الحاجب [القناع] نفسه بواسطة حفر الشكل المرغوب فيه كيميائيا فى غشاء رقيق من الكروم المترسب على الزجاج. ويتم "كتابة" الشكل فوق غشاء مقاوم عن طريق تعريضه إلى شعاع إلكترونى يتم التحكم فيه بواسطة الكمبيوتر. ويستند تطور المواد العضوية المقاومة المستخدمة فى تحديد الشكل [المطبوع] على الفلز إلى بحوث حديثة نسبيا. وهناك أنواع جديدة كثيرة من التفاعلات الكيميائية والمتبلمرات مشاركة فى ذلك، وما كان يمكن أن تتحقق تلك التقدمات فى تعقيدات الدوائر المجمعة بدون توفر هذه المواد الجديدة. والتى لم يكن أى منها موجودا - فعليا - فى عام ١٩٧٠. ومن أمثلة مقاومات الشعاع الإلكترونى الجديدة، المتبلمرات الناتجة من بلمرة ألكينات مختلفة تساهميا مع ثانى أكسيد الكبريت. ولقد تم حديثا فقط اكتشاف طرق تحضيرها وحساسيتها الإشعاعية.

وهناك إتجاه حديث فى تحضير أشباه الموصلات، هو استخدام بلازما الغاز المتفاعلة الناتجة من أنبوبة تفريغ متوهجة بدلا من محاليل سائلة لحفر المادة الموجودة أسفل الغطاء الحاجب المقاوم للضوء. ولا تستطيع معظم المواد العضوية مقاومة هذه الظروف العنيفة بدرجة كافية، ولقد تطلب الأمر بحوثا كثيرة لتوفير عدد ضئيل من المواد المفيدة. ومن الصعب تصميم مواد لها التكامل الضرورى من الخواص الفيزيائية والكيميائية. وسوف يجذب تطورها تقدمات بحثية مستمرة فى كيمياء المتبلمرات، والكيمياء الضونية، بما فيها كيمياء الليزر الانتقائية (متضمنة الكيمياء المستحثة بالليزر).

كومبيوترات المقياس الجزيئى Molecular-Scale Computers

لقد كان تصغير الأجهزة الكهربية بشدة [إلى حد النمنمة] أحد العوامل الفعالة فى التقدمات السريعة المدهشة التى جعلت الكمبيوترات الحديثة ممكنة. وتقترب أبعاد عناصر الدائرة فى رقائق السيليكون الحالية من الميكرون الواحد؛ أى أنها تقع فى مدى عشرة آلاف أنجستروم. وربما يكون تصنيع الأجهزة مجهرية الأبعاد - القائمة على طرق السيليكون وطرق أشباه الموصلات الأخرى - قد بدأ يصطدم بحواجز طبيعية مما يحد من التحرك نحو أجهزة أصغر. وسوف نحتاج بعد ذلك إلى فتوحات جديدة. وإلى أين نتوجه حين يتم اعتراض التكنولوجيات القائمة بحدود طبيعية ؟ فلن نستطيع مقاومة التفكير فى عناصر الدائرة الجزيئية التى سوف تسمح لنا بالدخول فى حدود العشرة آلاف أنجستروم. ونحن نتوجه بالتفكير الى أجهزة كمبيوتر يتم فيها حفظ المعلومات - أو نقلها - فىجزيئات منفردة، أو تجمعات من الجزيئات؛ ونعنى بذلك كمبيوترات على المستوى الجزيئى.

ويعطى استخدام عناصر الدائرة الجزيئية بتباعد مائة أنجستروما قدرة رص [تعبئة] فى البناء ثلاثى الأبعاد، تزداد كثافتها مليون ضعف عما هو ممكن الآن. وتتراوح المواد التى تتم مناقشتها الآن من المتبلمرات الموصلة للكهرباء والمخلقة بالكامل، إلى البروتينات الطبيعية. وقد تعتمد المحولات الجزيئية - التى تمثل عناصر الذاكرة الرئيسية فى الكمبيوتر المقترح - على تحرك الشحنة فى البولى أستيلين، أو التمييز اللونى الضوئى، أو التوجه الجزيئى فى الجوامد. ومازالت الأفكار حول ربط العناصر الجزيئية بالعالم الخارجى غامضة.

ومن الطبيعى أن تولد المفاهيم الجريئة اختلافات مثيرة - وغالبا - عاطفية. إلا أن الحجج التى يسوقها أكثر المعارضين حنكة قد فقدت أسانيدها (بل وتناقضت؟) مع الحقيقة الواضحة بأن معارضتهم الذكية قد تم توليدها فى العقل البشرى، وهو "كمبيوتر" يعمل مستخدما تماما ذلك التركيب محل الانتقاد! وفى عصر تخليق مقاطع من الحمض النووى دنا DNA بالآلة، وتصميم الإنزيمات الاصطناعية فى المختبر، فإنه يصبح مخجلا أن نقول أننا لن نستطيع أبدا محاكاة الدوائر العظيمة التى يعتمد عليها كل منا حين يقرأ ويتمعن هذه الكلمات المطبوعة، وربما يكون بعض الأفراد قد صنفوا - منذ عدة عقود قليلة مضت فقط - إقتراحا بأن إنسانا سوف يطأ سطح القمر يوما ما، أو أنه سوف يمكن التحكم فى الخصوبة عن طريق تناول قرص، أو أننا سوف نعلم بتركيب الحمض النووى دنا DNA، على أنه ضرب من الخيال العلمى. ولكن بما أننا نعلم أن الكمبيوترات الجزيئية هى مساعدات نمطية فى كل الحيوانات - إبتداء من النمل وحتى الحمار الوحشى - فإنه قد يكون يكون من الحكمة تغيير السؤال من **هل** سيكون هناك نسخة مماثلة من الإنسان، إلى السؤال عن **متى** تأتى إلى الوجود، ومن **هو** الرائد الذى سوف يقوم بتطويرها. والسؤال عن متى؟ سوف تتم الأجابة عليه فى ضوء

البحوث الأساسية فى الكيمياء. والسؤال عن من؟ سوف يعتمد على أى الدول تخصص الموارد المطلوبة وتتبنى الإبداع فى البحث.



الكمبيوتر الجزيئى وقت العمل

الخلاصـــة

إن مجال الكيمياء فى الولايات المتحدة الأمريكية له أهمية صناعية واقتصادية عظيمة، وميزان المدفوعات الإيجابى، الثابت والمحسوس هو مؤشر على قوة جديرة بالاعتبار. والتدفق المستمر للإبداعات التى تفيد المجتمع شيء مشجع. كما تجتذب جامعات الولايات المتحدة الأمريكية - وهى من بين أفضل الجامعات فى العالم - عاما بعد عام طلابا من كل أنحاء الدنيا للدراسات العليا، فأمريكا لديها الكثير فى صالحها.

ويجب أن تعمل الولايات المتحدة الأمريكية بجد، وأن تكون خلاقة لتحافظ على ريادتها فى ضوء قيم اجتماعية تؤدى إلى نظم مقاومة الاحتكار، وفى ضوء قيود بيئية، ومتطلبات صحة وأمان، ومعدلات مرتبات مرتفعة، تؤدى كلها إلى زيادة تكلفة المنتجات الكيميائية الأمريكية. وبالتالى، فإنه يتعين علينا أن نصر على الحصول على تبرير منطقى وموضوعى لأى قيود تضعها التشريعات بينما نحافظ على اهتمام متوازن بالقيم الاجتماعية الهامة الممثلة فى التنظيمات الحالية. ولابد أن نستمر فى تنشيط البحوث الأكاديمية والصناعية التى تحافظ على قاعدة المعرفة المدهشة والتى تجعل تقدمنا ممكنا. ويجب أن نجتذب بعضا من أنقى العقول الشابة إلى مجال الكيمياء، حيث أنه لن يكون فعالا إلا مواصلة الطريق المفعم بالحياة والشاق للحفاظ على خطانا فى مجال الكيمياء الأساسية، وهذا ضرورى جدا لأى مجتمع عالى التقنية.

Chemical & Engineering News

"Engineering Plastics: More Products, More Competition" by David Webber (C.& E.N. staff), vol. 64, pp. 21-46, Aug. 18, 1986.

C_1 Chemistry: Growing Field Despite Crude Oil Drop" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 64, pp. 7-13, May 19, 1986.

"Marine Mining to Improve its Organization, Direction and Financing" by J. Haggin (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 63-67, Nov. 18, 1985.

"High Tech Ceramics" by H. Sanders (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 26-40, July 9, 1984.

Scientific American

"Advanced Materials and the Economy" by J.P. Clark and M.C. Flemings, vol. 255, pp. 50-57, October 1986.

"Composites" by T.-W. Chou, R.L. McCullough, and R.B. Pipes, vol. 255, pp. 192-203, October 1986.

"Electronic and Magnetic Materials" by P. Chaudhari, vol. 255, pp. 136-145, October 1986.

"Advanced Ceramics" by H.K. Bowen, vol. 255, pp. 168-177, October 1986.

الفصـل الرابـع

جبهات ثقافية فى الكيمياء

Intellectual Frontiers in Chemistry

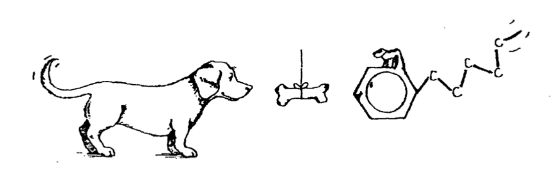
يتدفق فيض من الفوائد من الكيمياء. وسوف يمدنا هذا الفصـل ببراهين وفيرة على أن هذه الفوائد سوف تزداد بشدة فـى السـنوات القادمـة. ويعـود أسـاس هـذه التوقعـات المتفائلـة إلـى أن هـذا وقـت مناسب للتقدم الفكرى فى الكيمياء. وتأتى هذه الفرصـة مـن قدرتنـا المتطـورة علىاستقصاء الخطـوات الأساسـية للتغـير الكيميـائى، والقدرة على التعامل مع التعقيدات الجزيئية البالغة.

الزمن الذى يستغرقه تحريك الذيل

The Time it Takes to Wag a Tail

حين يشم كلبك الأليف قطعة من العظم، فإن ذيله يبدأ فى الإهتزاز فى الحال، إلا أنه لابد أن يمضى بعض الوقت ليقوم الطرف الموجود فى أقصى الشمال بإرسال الأخبار إلى الجنوب حيث يتم تسجيل هذه الحماسة!! كم تستغرق ـ من الوقت ـ هذه الرائحة الشهية لتؤدى إلى الاستجابة السعيدة فى الطرف الآخر. ويسأل الكيمياتيون الآن أسئلة شبيهة بذلك تتعلق بجزيئاتهم الأليفة! إذا تم إثارة طرف فى جزيىء، فكم يمضى من الوقت حتى يشارك الطرف الآخر من الجزيىء فى الإثارة؟ وقد يحدد هذا الوقت عما إذا كانت هذه الإثارة سوف تنتج فى هيئة تفاعل كيمياتى فى هذا الجزء من الجزيىء، حيث تم حقن الطاقة، أو فى مكان آخر، أو لن يحدث التفاعل الكيمياتى فى أى مكان على الإطلاق.

ولإجراء هذه التجربة، نحتاج إلى كلب جائع، ويد سريعة ممسكة بعظمة، وعين سريعة تقرأ ساعة الإيقاف. أما بالنسبة للجزيئات، فإن الموضوع أصعب كثيرا. ففى خلال السنوات الأخيرة فقط أصبح ممكنا قياس معدل تحرك الطاقة فى داخل الجزيىء. إلا أن الكيمياتيين لديهم الآن ليزر نبضى يعطى دفقات من الضوء لفترات قصيرة لدرجة تصل إلى جزء من مليون مليون جزء من الثانية (بيكوثانية). وبمقارنة التغير الكيمياتى الذى يحدث فى زمن قدره بيكو ثانية واحدة إلى الزمن الذى يستغرقه التأنى فى هز الذيل ومقداره ثانية واحدة، يماثل نفس الإسراع فى إعادة جميع الأحداث التاريخية منذ بناء الأهرامات فى عشر ثوان.



وتعطى ألكيلات البنزين مثالا لذلك، فكل جزيىء من هذه الجزيئات لديه حلقة بنزين جامدة فى أحد طرفيه ومجموعة ألكيل مرنة فى الطرف الآخر. وفى درجة حرارة الغرفة، يتذبذب هذا "الذيل" المرن وينثنى تحت الإثارة الحرارية. إلا أنه حتى يتصرف مثل كلبنا الجائع فإن الجزيئات يجب أن تبرد إلى درجات حرارة

منخفضة جدا، بينما نتحاشى التكاثف. والتمدد النفاث بسرعة تفوق سرعة الصوت يجعل ذلك ممكنا. فحين ينساب غاز من خلال فتحة نفاثة إلى تفريغ عال، فإنه يمكن تبريد الجزيئات إلى الصفر المطلق تقريبا. ويفقد جزيىء بنزين الألكيل المحمول فى مثل هذا التيار كل طاقته الإهتزازية، وبذلك يهدأ الذيل الجزيئى. ويتداخل الجزيىء البارد بعدئذ مع نبضة وجيزة من الضوء بلون تمتصه حلقة البنزين. و"بتوليف اللون" بحرص فإنه يمكن وضع طاقة اهتزازية إضافية فى الرأس بدون أى إثارة اهتزازية فى الذيل. وعندئذ لابد وأن نراقب الجزيىء لنرى كم يمضى من الوقت حتى يهتز الذيل. التفلور Fluorescence [انطلاق إشعاع ناتج عن امتصاص الإشعاع من مصدر آخر] يسمح لنا بأن نصنع ذلك. وحين يمتص جزيىء ما الضوء الموجود فى الفراغ، فإن الطريقة الوحيدة التى يستطيع بها التخلص من الطاقة هو إعادة بعثها. ويمكن تسجيل هذا التفلور بنظام سريع الاستجابة ليعطى طيفا يحمل صورة تقص حكاية الذيل، مبينا أين كانت الطاقة الزائدة فى اللحظة التى تم فيها بعث الضوء. وتظهر هذه الجزيئات - التى تقوم ببعث الإشعاع فى الحال بعد الإثارة - إهتزازا فى رأس الجزيىء بينما يظل الذيل ساكنا. أما الجزيئات التى تبعث الضوء لاحقا فيظهر طيف انبعاثها أن الذيل يهتز. ولقد علمنا بهذه الطريقة أن الزمن اللازم ليبدأ ذيل بنزين الألكيل فى الإهتزاز يعتمد على مدى طول الذيل. وللدهشة فإنه كلما طال الذيل، كلما زادت سرعة الحركة فى خارج الحلقة. وتظهر النتيجة ماذا يحدد سريان الطاقة خلال الجزيئات ("كثافة الحالات"). وقد توضح هذه المعلومات يوما ما عمليات الاحتراق، كما تعاوننا فى صنع كيماويات راقية قيمة من الفحم.

٤ – أ التحكم فى التفاعلات الكيميائية

Control of Chemical Reactions

يعتمد النجاح فى الاستجابة لاحتياجات المجتمع فى نهاية الأمر على التحكم فى التغير الكيميائى، وهو تحكم أمكن تحقيقه بفهمنا للفاعلية الكيميائية. واتسع هذا الفهم اليوم وتعمق بعجلة [بسرعة متزايدة] مذهلة بسبب مجموعة متنوعة من طرق آلية حديثة قوية. وتسمح لنا هذه الأجهزة بأن نتوقف ونجيب على أسئلة أساسية حول كيفية حدوث التفاعلات، وهى أسئلة كانت بعيدة عن متناولنا منذ عقد مضى. وهى المسئولة عن التعجيل الحديث فى التقدم فى أغلب الجوانب الأساسية للتغير الكيميائى.

دينامية [ديناميكية] الجزيئات

Molecular Dynamics

الكيمياء هى العلم الذى يختص بالتغيرات التى تحدث حولنا حين تتحول مجموعة من الكيماويات إلى مجموعة أخرى من الكيماويات. إن هذا التغير - التفاعل الكيميائى - مفهوم على المستوى الذرى بمنظور أن هناك مجموعة من الجزيئات يعاد تنظيمها إلى مجموعة أخرى من الجزيئات، وتسمى دراسة هذه التعديلات ديناميكا [دينامية] الجزيئات وهى تشمل:

التركيب الجزيئى، التركيبات الهندسية الثابتة للجزيئات المتفاعلة والناتجة.

الديناميكا الحرارية الكيميائية، وهى تشمل تأثيرات الطاقة التى تصاحب التغير

الحركية [الكيناتيكية] الكيميائية، الزمن اللازم لحدوث التفاعل.

تعتمد النظرية وراء كل السلوك الكيميائى على ميكانيكا الكم. وميكانيكا الكم هى الوصف الرياضى للذرات والجزيئات الذى ابتدعه "إروين شرودنجر" فى عام ١٩٢٦. وتعتمد هذه النظرية على صورة موجية لها القدرة على شرح كل الكيمياء الخاصة بهذه الذرة. وبالرغم من أن ذلك عرف منذ ما يزيد عن خمسين عاماً، فإن أغلب القوة التنبؤية لميكانيكا الكم كانت بعيدة عن فهمنا لأن الرياضيات كانت صعبة لدرجة يستعصى حلها. وعلى النقيض من ذلك، فإن التقدم التجريبى على الجزيئات الثابتة كان سريعا للغاية. وهذا جلى من حقيقة أن الكيميائيين قد قاموا بتخليق مايزيد عن ثمانية مليون مركب، حضر ٩٥٪ (خمسة و تسعين فى المائة) منها منذ عام ١٩٦٥. وعلى الجانب الآخر، فإن فهمنا لجوانب السرعة للتغير الكيميائى كان محدودا بخطوات تفاعل سريعة جدا لدرجة لايمكن ملاحظتها.

والآن بدأ عصر جديد، فلقد بزغت نظرية الكيمياء من التنميط التجريبي مدعومة بقوة الكمبيوترات الحديثة. ولدينا في نفس الوقت طرق تجريبية تفتح الطريق لفهم البعد الزمني في التغير الكيميائي. **وفي خلال العقود الثلاثة القادمة سوف نرى تقدما في فهمنا لكيناتيكية [حركية] الكيمياء يوائم أوجه التقدم التي حدثت في التراكيب الجزيئية خلال العقود الثلاثة الماضية.**

العمليات الكيميائية السريعة

Fast Chemical Processes

يبدأ التفاعل الكيميائي بمزج المتفاعلات وينتهي بتكوين المنتجات النهائية. وفيما بينهما قد تحدث خطوات متتابعة ـ بعضها في غاية السرعة. وحتى نفهم التفاعل بالكامل ، فلابد أن نستوضح كل الخطوات بين البداية والنهاية، بما فيها التعرف على كل الجزيئات الوسيطة المشاركة في هذه الخطوات.

لقد كنا لا نستطيع ـ منذ خمسة عشر عاما مضت ـ تتبع الجزيئات الوسيطة إلا إذا ظلت موجودة زمنا يصل طوله إلى جزء من المليون من الثانية على الأقل. ولقد زادت الدراسات المثيرة العديدة على هذا المقياس الزمني من شغف الكيميائيين لأنه أصبح واضحا أن عالما كاملا من العمليات يحدث بسرعة شديدة لا يمكن الإحساس بها عند هذا الحد الزمني. ولم يكن ذلك أكثر وضوحا عنه في الرغبة القديمة منذ قرون لفهم الاحتراق، وربما كان ذلك أهم أنواع التفاعلات التيعرفت.

ولقد وسعت مصادر ضوء الليزر هذه الآفاق التجريبية بشكل مثير للانتباه خلال العقد الماضي. وأحد القدرات الفريدة لها هو تقديم نبضات ضوئية قصيرة الدوام يتم بواسطتها فحص العمليات الكيميائية التي تحدث في أقل من جزء من المليون من الثانية، على طول المدى حتى نصل إلى جزء من مليون مليون جزء من الثانية (يعني ذلك أن نهبط إلى بيكوثانية ؛ ١٠-١٢ ثانية). وفي الحالة الراهنة، يتعلم الفيزيائيون كيف يقصرون من دوام هذه النبضات لدرجة أقل، فلقد تم قياس نبضات قصيرة الدوام لدرجة ٠١ر بيكوثانية (١٠ فمتو ثانية). وبدأت الدراسات الكيناتيكية في مجال ١ر٠ بيكوثانية. وعند جزء من عشرة أجزاء من البيكو ثانية، فإن دقة التردد تكون محدودة بنحو ٥٠ سم-١ بواسطة المبدأ الفيزيائي الأساسي ـ مبدأ اللايقينية [الارتياب] (أنظر الفصل الخامس ـ أ). وتدل هذه التطورات ضمنيا على أن الكيميائيين يستطيعون الآن فحص مزيج متفاعل على مقياس زمني قصير بالمقارنة بزمن الحياة لأي من الجزيئات الوسيطة للأنواع المشاركة. ولم يبدأ استغلال هذه القدرة الملحوظة إلا منذ وقت قصير.

ويضيف امتصاص الضوء المرئى أو فوق البنفسجى بواسطة جزيىء طاقة كافية لإعادة توزيع إلكترونات الربط، وكذلك لإضعاف الروابط الكيميائية، وإنتاج توزيع فراغى جزيئى جديد. وقد يكون الناتج تركيب كيميائى عالى الطاقة يصعب الوصول إليه بواسطة التفاعلات الكيميائية التى يتم إثارتها بالحرارة، ولذلك فإن المستويات الإلكترونية المثارة التى تم الوصول إليها بامتصاص الضوء تمهد لعالم كيميائى جديد، بدأنا فقط فى فهمه ووضعه موضع الاستخدام العملى.

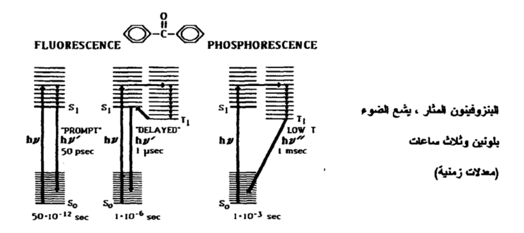
وحين يمتص جزيىء ما الضوء، فإنه يكتسب طاقة. وأحد الطرق التى يستطيع أن يتخلص بها من الطاقة هو أن يعيد إشعاع الضوء، عادة بلون مختلف عن الضوء الممتص. وإذا حدث انبعاث هذا الإشعاع بسرعة، فإن هذه العملية تسمى **التفلور**. وتعنى كلمة "بسرعة" زمن يتراوح بين ميكروثانية إلى بيكو ثانية. والضوء الأزرق المنبعث من لهب مصباح بنزن والعرض الملفت للأضواء الشمالية هى أمثلة للتفلور. وإذا حدث انبعاث الضوء ببطء أكثر، فإنه يسمى **الفسفرة**. وتعنى كلمة "ببطء" زمن يتراوح بين ميللى ثانية إلى عدة ثوان أو حتى دقائق. وبعض عقارب الساعة التى تومض فى الظلام، وكذلك الوميض الأزرق لأمسيات المد والجذر فى المحيط هى أمثلة للفسفرة.

ولدينا بعض الفهم الأساسى حول الاختلافات التى تسبب هذين السلوكين. فحين يشترك إلكترونان فى رابطة كيميائية، فلابد أن يكون لديهما دوران مغناطيسى عكسى (كما تم التعبير عنه فى مبدأ باولى). إلا أنه لو أضاف امتصاص الضوء طاقة كافية ليتحرك أحد هذين الإلكترونين إلى جزء آخر من الجزيىء، فإن مبدأ باولى لن يحد دوران الإلكترون أكثر من ذلك. ويمكن عندئذ للإلكترونين أن يتجها بعكس بعضهما بعضا، مثل مغناطيسين يلغى مجال كل منهما الآخر ليعطى الحالة "الأحادية". إلا أنهما يمكن أيضا توجيههما بشكل مواز بحيث يضاف المجالان المغناطيسان إلى بعضهما، وتسمى هذه الحالة "الثلاثية". ولقد تعلمنا أن نربط الفلورة بعمليات بعث الضوء التى تبدأ وتنتهى فى الحالات الأحادية. بينما تتطلب الفسفرة التحرك من الحالة الثلاثية إلى الأحادية (أو العكس). وعلى مايبدو فإن الحاجة إلى تغيير دوران الإلكترون تجعل انبعاث الإشعاع أكثر صعوبة، ولذلك فهو يحدث بصورة أبطأ.

ولقد كان هناك زيادة ملفتة فى قدرتنا على استيضاح ماذا يجرى فى هذه الحالات المثارة منذ وصول الليزر إلى المختبرات الكيميائية. فنستطيع الآن إثارة مستويات معينة (بواسطة التحكم فى لون الليزر، أو طوله الموجى)، كما نستطيع أن نقيس الزمن الذى يستغرقه حدوث إعادة الانبعاث (باستخدام نبضات ليزر ذات فترة دوام قصيرة جدا). ونستطيع أن نقيس أزمنة الحياة الإشعاعية حتى لأسرع عمليات الفلورة، ونستطيع - بقياس الطول الموجى المنبعث (التحليل الطيفى) - أن نرى مدى سرعة تحرك الطاقة فى داخل الجزيىء وإلى أين

تذهب. وبذلك، نبدأ في مسح المستويات الإلكترونية ذات الطاقة العالية في الجزيئات وفهمها حتى يمكن استخدامها لفتح طرق تفاعلات جديدة.

والبنزوفينون، هو مادة تبين كيف تستخدم الليزرات لسبر أغوار هذه المستويات العالية الطاقة. فحين يمتص محلول البنزوفينون في الكحول الضوء فوق البنفسجي عند طول موجي ٣١٦ نانومترا، فإنه يعيد بعث الضوء عند لونين مختلفين: عند أطوال موجية ٤١٠ و ٤٥٠ نانومترا. وإذا تم توصيل الضوء المثير (٣١٦ نانومترا) في نبضة ليزر دوامها ١٠ بيكوثانية ، فإنه يظهر انبعاث "فوري" عند ٤١٠ نانومترا، تتناقص شدته بزمن نصف ـ حياة ٥٠ بيكو ثانية. وهذا الإشعاع الفلوري يتم اتباعه ـ على أي حال ـ بإشعاع أضعف، مازال عند ٤١٠ نانومتر إلا أنه بزمن نصف ـ حياة أطول (ميكرو ثانية). وهذا الإشعاع الفلوري الأبطأ يختفي عند درجات حرارة منخفضة، ويمكن استبداله بإشعاع فسفرة له موجات أطول، عند ٤٥٠ نانومترا، بل وله زمن حياة أطول (مللي ثانية واحدة).



البنزوفينون المثار ، يشع الضوء بلونين وثلاث ساعات (معدلات زمنية)

واستطاع الكيميائيون الضوئيون تفسير هذه الإيحاءات حول الحالات المثارة في البنزوفينون. فالامتصاص عند ٣١٦ نانومترا يصل إلى الحالة الأحادية (S_1) ولكن بطاقة إضافية توضع في الحركات الإهتزازية للبنزوفينون. وتتلاشى هذه الإثارات الاهتزازية بسرعة شديدة في السوائل (وتدفيء المذيب) حتى أن الإشعاع الفلوري الفوري عند العودة ثانية إلى الحالة غير المثارة (S_0) يظهر عند طول موجي أعلى (٤١٠ نانومترا). وعلى الصعيد الآخر، يظهر سلوك الجزيء عند درجات الحرارة المنخفضة أن البنزوفينون له أيضا حالة مثارة ثلاثية (T_1) يمكن الوصول إليها من خلال الحالة الأحادية S_1. وبمجرد شغلها فإن الحالة الثلاثية T_1 تبعث ضوءا فوسفوريا له زمن حياة طويل مميز للإنتقال الثلاثي – الأحادي ($T_1 \rightarrow S_0$). ويبين اعتماد الإشعاع الفلوري المتأخر على درجة الحرارة، أن الحالة الثلاثية T_1 لها طاقة أقل من الحالة الأحادية S_1، ويحدد مقدار ذلك.

وتتراوح أزمنة الحياة الخاصة بمجموعة العمليات التى تم توضيحها هنا من خمسين بيكو ثانية إلى مللى ثانية، أى أن الفارق عشرين مليونا. وتكشف هذه المشاهدات عن الحالات المثارة للبنزوفينون ومعدلات الحركة بينها إن هذه المفاهيم لها دلالة هامة لأنه يمكن تطبيقها جميعا فى عمليات التخليق الضوئى الطبيعى، وهى عملية يرغب العلماء بشدة فى التحكم فيها بصورة كاملة. وهناك أنواع أخرى عديدة من دراسات الزمن الحقيقية - المعتمدة على الليزر - للتفاعلات الكيميائية السريعة تجرى الآن وتشمل كيمياء الأزمرة، وانتقالات البروتونات، والتفككات الضوئية. وتعتمد بعض الظواهر التى سيأتى ذكرها فيما بعد أيضا على استخدام أجهزة إثارة الليزر ذات النبضات القصيرة.

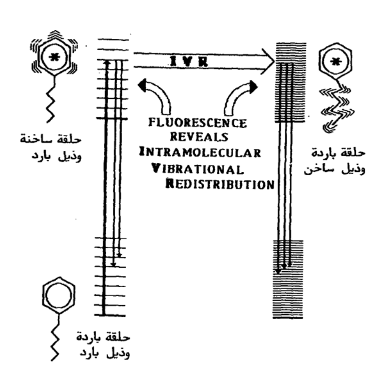
إنتقال الطاقة وحركتها

Energy Transfer and Movement

إن الطرق المؤدية لحركة الطاقة فى جميع التحولات الكيميائية، هى عوامل محددة. فالمنافسة بين هذه الطرق تحدد مقدار ما يتم الحصول عليه من الناتج، وكذلك توزيعات حالة الناتج والمعدل الذى يتقدم به التفاعل. وهذه المنافسة هامة جدا فى واجهات اللهب الثابتة (مثل مصابيح بنزن، المحركات النفاثة، ومحركات الصواريخ)، وفى الانفجارات، وموجات الصدمات، والعمليات الكيموضوئية.

وحين يصطدم جزيئان فى الحالة الغازية، فإن الطاقة الإهتزازية يمكن أن تنتقل من جزيىء إلى آخر. وعلى ذلك فإن جزيئا متذبذبا "باردا" قد يتم تسخينه مما يؤدى إلى تفاعله، أو أن جزيئا متذبذبا "ساخنا" قد يتم تبريده ولذلك لا يستطيع التفاعل. لقد تم التعرف منذ زمن بعيد على هذه الانتقالات للطاقة الاهتزازية بين الجزيئات وفى داخلها كنتيجة للاصطدامات بينها كمحور لتحديد سلوك التفاعل فى اللهب. إلا أن التقدم كان بطيئا لأن هذه العمليات كانت سريعة جدا لدرجة لا يمكن قياسها. والآن فتحت طرائق عديدة متباينة - تعتمد كلها تقريبا على نظم الليزر - السبيل لتوفير بيانات حساسة تتصل بمسارات الطاقة ومعدلات سريانها. وتمهد هذه البيانات بدورها الأساس لتطوير نظرية مفيدة. ويعادل مقدار ما عرف عن حركة الطاقة الاهتزازية فى الأعوام الخمسة عشر الأخيرة كل ماعرف عنها فى نصف القرن الذى سبقها.

حين أصبحت الليزرات المولفة متاحة تم استخدامها لإثارة اهتزازات معينة فى الجزيىء. وصممت حينئذ تجارب لتسمح لنا بمراقبة تحرك هذه الطاقة الموضوعة بعناية فى أجزاء أخرى من الجزيىء أو تحركها فى جزيئات أخرى إذا حدثت الاصطدامات. ويمدنا الإشعاع الفلورى بإحدى الطرق لتتبع حركة هذه الطاقة. فالضوء المعاد انبعاثه خلال الإشعاع الفلورى يحمل توقيعا طيفيا يرينا أى أجزاء الجزيىء تهتز فى لحظة الانبعاث.



الاشعاع الفلورسى يكشف إعادة توزيع الاهتزازات بين الجزيئات

ولقد حصلنا على أحد الأمثلة القاطعة من الدراسات الحديثة لألكيلات البنزين $C_6H_5(CH_2)_nCH_3$ حيث تتراوح n فيما بين واحد إلى ستة. ويشبه تركيب هذا الجزيىء الشرغوف، حيث تحدد n طول ذيله. وتمكننا أجهزة إثارة الليزر المولفة من أن نودع كميات محددة من الطاقة الاهتزازية فى الطرف البنزينى من الجزيىء البارد (فى رأس الشرغوف). وحين يتم إعادة إشعاع هذه الطاقة فإن توقيعها الطيفى يظهر إثارته الاهتزازية فى لحظة الإشعاع. وحيث أن هذا الانبعاث الضوئى هو عملية متعلقة بالوقت، فإننا نستطيع رصد حركة الطاقة من الموقع الأصلى للإثارة إلى باقى الجزيىء. وتسمى هذه الحركة ـ فى غياب التصادمات ـ إعادة توزيع الاهتزازات داخل الجزيىء Intramolecular Vibrational Redistribution (IVR). ويظهر الضوء المنبعث فى البيكوثوانى الأولى أن الطاقة لم تترك بعد وحدة البنزين حيث تم امتصاصها. ويعتمد المقياس الزمنى لظهور الإثارة الإهتزازية فى الذيل الألكيلى على طول الذيل. فتتحرك الطاقة الإهتزازية عندn = ٤، خارجيا إلى الذيل فى خلال ٢ إلى ١٠٠ بيكوثانية. وعلى النقيض، فعند n = ١ (إثيل البنزين) فإنها تكون أبطأ ألف مرة ، فهى تستغرق مائة نانوثانية أو أكثر. ولقد أصبح لدينا بالتالى دليلا مباشرا حول العوامل التى تحدد حركة إعادة توزيع الاهتزازات داخل الجزيىء IVR فى جزيىء معزول.

من مستوى كيميائى إلى آخر

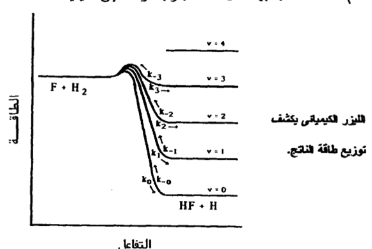
State to State Chemistry

حين يمتزج متفاعلان غازيان B, A ويتفاعلان ليكونا ناتجين D, C فإنه يتم تحديد حصيلة النواتج بالاحتمالات الإحصائية. وتشمل التقابلات المختلفة التى قد تحدث بين B, A كل محتويات الطاقة الممكنة، وأنواع مختلفة محددة من الإثارة، وكل الطرق التى يمكن أن تتوجه بها الجزيئات فى الفراغ عند لحظة الاصطدام. وليست كل هذه الاصطدامات محبذة للتفاعل، فأغلب الاصطدامات لها طاقة قليلة جدا، أو أن الطاقة موجودة فى المكان الخطأ، أو أن الاصطدامات قد حدثت فى إتجاهات هندسية فراغية غير ملائمة. وإذا كان لنا أن نفهم تماما العوامل التى تسمح للتفاعلات الكيميائية بالحدوث، فلابد لنا من التحكم فى محتوى الطاقة لكل متفاعل، ويعنى ذلك التحكم فى "الحالة" لكل متفاعل. وبالتالى فإننا نستطيع أن نغير ـ منهجيا ـ كمية الطاقة المتاحة للتفاعل ونوعها. ونود أن نرى فى النهاية كيف يتم تسكين الطاقة المتاحة فى النواتج. وتسمى هذه التجربة دراسة دينامية التفاعل من "مستوى إلى مستوى"، ولقد كانت هذه التجربة بعيدة عن متناول يدنا تماما قبل عشرين عاما مضت. أما الآن ـ باستخدام التجهيزات الحديثة ـ فإن الكيميائيين يستطيعون إدراك هذا الهدف.

لقد كشفت الجهود السابقة التى تعتمد على الوميض [التألق] الكيميائى، جزءا من الصورة؛ وهو توزيع الطاقة بين النواتج. وعلى سبيل المثال، فحين تتفاعل ذرة هيدروجين غازية مع جزيىء كلور فإنهما يكونان كلوريد الهيدروجين وذرة كلور. وتبعث نواتج هذا التفاعل ضوءا فى مجال الأشعة تحت الحمراء. ويظهر التحليل الطيفى الناتج من هذا الضوء أن الطاقة التى يتم إطلاقها فى التفاعل ليست موزعة عشوائيا بين النواتج النهائية. بل أن جزءا كبيرا منها؛ (٣٩ فى المائة) موضوع أصلا فى ذبذبة كلوريد الهيدروجين الناتج . ولقد أهدت هذه الاكتشافات جون بولانيى (بجامعة تورنتو) نصيبا من جائزة نوبل للكيمياء فى عام ١٩٨٦. وأدت هذه القياسات بطريقة مباشرة إلى إظهار أول ليزر كيميائى – ليزر استمد طاقته من انفجار الهيدروجين/الكلور. وتختلف أجهزة الليزر الكيميائى عن أجهزة الليزر التقليدية فى أن الطاقة اللازمة لإنتاج ضوئها تأتى من تفاعل كيميائى بدلا من مصدر كهربى. وأدت هذه البدايات إلى اكتشاف عشرات من الليزرات الكيميائية، بما فيها إثنين تكفى قوتهما للنظر فى إمكانية استثارة الاندماج النووى (ليزر اليود) ولإمكانية استخدامها حربيا فى برنامج حرب الكواكب (ليزر فلوريد الهيدروجين).

وتقترب الأشعة الجزيئية أكثر نحو فحص "مستوى إلى مستوى" فالشعاع الجزيئى هو دفق من الجزيئات تم إنتاجه بواسطة فرن ساخن مناسب، حيث توضع مادة فى هذا الفرن، وحين تنصهر هذه المادة وتتبخر، فإن البخار يوجه إلى الخارج من خلال ثقب دقيق ليكون شعاعا أحادى الاتجاه من الجزيئات. ويتم الحفاظ على

الضغط فى خارج الفرن عند قيمة منخفضة للغاية – منخفضة إلى درجة لا تحدث عندها اصطدامات جزيئية. ويمكن توجيه الشعاع الجزيئى عندئذ إلى المتفاعلات. وتصطدم المتفاعلات فى هذه التجارب عند هذه الضغوط المنخفضة: ١٠⁻¹⁰ ضغط جوى، حتى أن كل جزيىء متفاعل يصبح لديه فرصة صدام واحدة على الأكثر ليتفاعل، بينما تنعدم فرصة النواتج. وتعتمد هذه الأجهزة الراقية على معدات تفريغ فائقة القوة، ومصادر الأشعة الأسرع من الصوت، شديدة الكثافة، ومطايف الكتلة الحساسة للكواشف، ودوائر التوقيت الإلكترونية لقياس زمن الطيران. ولقد أصبح ممكنا ـ بهذا التحكم الهائل ـ التحديد المسبق لمستوى الطاقة بكل جزيىء متفاعل. ويمكن حينئذ قياس كل من احتمالية تفاعل معين وتوزيع الطاقة فى النواتج. ولقد حصل يوان تسى لى (بجامعة كاليفورنيا بيركلى) ودادلى هرشباخ (بجامعة هارفارد) مناصفة على جائزة نوبل فى الكيمياء لعام ١٩٨٦ لاستجلابهما مثل هذه التجارب الرائعة إلى الكيمياء.



الليزر الكيميائى يكشف توزيع طاقة الناتج.

وعلى سبيل المثال، فقد أوضحت دراسة حالية تفاعلا رئيسيا فى احتراق الإثيلين. وأظهرت تلك التجارب للشعاع الجزيئى أن التفاعل المبدئى لذرة الأكسجين مع الإثيلين ينتج الجزيىء CH_2CHO ذا زمن الحياة القصير غير المتوقع . ولقد أكدت الحسابات ـ باستخدام نقطة البداية هذه، أن ذرة أكسجين متفاعلة تستطيع أن تطرد ذرة هيدروجين من جزيىء إثيلين بسهولة أكثر من تحريكها فى خلال الجزيىء. ويظهر هذا المثال للاحتراق التفاصيل الدقيقة التى نأمل أن نستعين بها فى فهم التفاعلات الكيميائية.

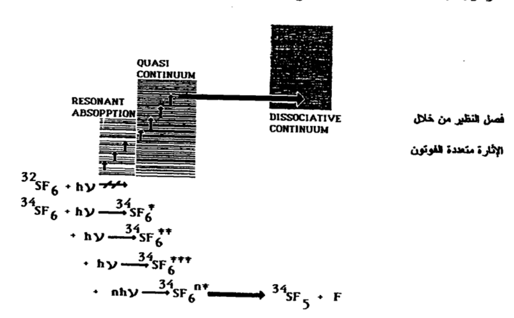
الفوتونات العديدة والإثارة متعددة [متضاعفة] الفوتونات.

Multiphoton and Multiple Photon Excitation

لقد اهتمت الكيمياء الضوئية ـ تقليديا ـ بما يحدث حين يمتص فوتون مفرد بواسطة ذرة أو جزيىء. وهذا المجال الخصب هو المسئول عن تخزين الطاقة فى عملية التخليق الضوئى؛ المصدر الجوهرى للحياة كلها

على هذا الكوكب. وتمدنا الكيمياء الضوئية أيضا بطرق جديدة لتحضير مركبات عضوية ـ من خلال التحلل الضوئي ـ لتنتج تنوعا من الجزيئات قصيرة الحياة التي تلعب أدوارا حساسة في اللهب، وكوسائط في التفاعلات.

والآن، تعطينا الليزرات قوة ضوئية تفوق ـ عند تردد معين ـ عشرة آلاف مرة أقوى المصابيح الوميضية التي بنيت على الإطلاق. ومن الواضح، أن هذه الأجهزة لا تقوم بمجرد تمديد حدود المصادر الضوئية التقليدية، بل تفتح الباب لعمليات جديدة حيث تتداخل الجزيئات مع هذه المجالات الكثيفة للفوتونات. فعلى سبيل المثال، فإن امتصاص فوتونين في ذات الوقت بواسطة جزيء واحد ـ عند شدة الضوء العادية ـ أمر يندر حدوثه إلى الحد الذي لا يمكن اكتشافه. إلا أن احتمالية هذا الحدوث تزداد مع مربع شدة الضوء. ولذلك فإذا ضاعف الليزر من شدة الضوء بمعامل مقداره عشرة آلاف مرة، فإن فرصة امتصاص فوتونين تزداد بمقدار أربع مضاعفات أسية على فرصة امتصاص فوتون واحد. ويسمح لنا ذلك بإجراء تجارب نستطيع أن نقوم فيها بتحضير مستويات جزيئية لا يمكن الوصول إليها بفوتون واحد. وعلاوة على ذلك، فإن الطاقة الكلية الممتصة قد تكون كافية لإنتاج أيونات. ويفتح ذلك طريقا جديدا لكيمياء الأيونات، وهو مجال يكتسب اهتماما متزايدا من أجل اكتشاف تفاعلات بين الأفلاك الداخلية للجزيء والأيون، لأن الأيونات تمثل أصنافا رئيسية في البلازما [الوميض التفريغي] المتعلقة بالاندماج النووي. ولقد تم استخدام التأين ثنائي الفوتون للتعرف على جزيئات معينة في الظروف القاسية، مثل تلك التي توجد في الانفجارات واللهب. وبالتالي فإن أكسيد النيتريك، NO، أحد مكونات الدخاب [الدخان الضبابي]، يمكن قياسه بسهولة في اللهب عن طريق إحصاء عدد الأيونات الناتجة بواسطة مجس ليزر دقيق التوليف. والمجس مولف بحرص شديد لدرجة أن الجزيء المرغوب فيه فقط، NO ، هو الذي يستطيع امتصاص طاقة الضوء.



فصل النظير من خلال الإثارة متعددة الفوتون

إلا أن أكثر اللحظات المشهودة لإثارة الفوتونات المتعددة جاءت مع تطوير ليزرات الأشعة تحت الحمراء لثانى أكسيد الكربون التى لها قوة بالغة الشدة. وأحد أكثر الاكتشافات بعثا على الدهشة - فى حقبة السبعينيات - أن جزيئا معزولا، تقع امتصاصاته الاهتزازية بالقرب من الإهتزازات المتناغمة (قريبة من الرنين) لتردد الليزر، يستطيع أن يمتص ليس فقط فوتونين أو ثلاثة، بل عشرات وعشرات من الفوتونات. وفى زمن قصير بالمقارنة بأزمنة التصادم، فإنه يمكن امتصاص فوتونات كثيرة جدا لدرجة أن الروابط الكيميائية يمكن كسرها بالكامل بالإثارة الإهتزازية. ويسمى عادة هذا السلوك غير المتوقع **الإثارة الفوتونية المتعددة** [المضاعفة] لتمييزه عن الإثارة ثنائية الفوتون (عديدة الفوتون).

ولقد أثار هذا السلوك مجموعة كبيرة من الدراسات حول انسياب الطاقة خلال جزيئات مثارة عديدة الذرات. ولقد بدأت العديد من التكسيرات - والتعديلات - للجزيىء باستخدام الإثارة متعددة الفوتونات. إلا أن أهمية الاستخدامات العملية لهذه الظاهرة ربما تكون قد حجبت [أهمية] الفهم الذى اكتسب منها. ويعتمد امتصاص الأشعة تحت الحمراء على الحركات الإهتزازية التى تكون تردداتها حساسة للكتلة الذرية. ونتيجة لذلك، فإن الليزر المولف يمكن استخدامه لكسر هذه الجزيئات المحتوية على نظائر خاصة دون غيرها، تاركة خلفها الجزيئات الأخرى - وهى طريقة جديدة لفصل النظائر. وعلى سبيل المثال، فإن الديوتريوم يوجد بنسبة ٠٫٠٢٪ (إثنان من مائة فى المائة) فى الهيدروجين الطبيعى. إلا أنه يمكن - بواسطة الإثارة الفوتونية المتعددة - استخلاص هذه النسبة الضئيلة باستخدام ثلاثى فلوروالميثان CF_3H. وقد أظهرت هذه العملية أنها تفضل إثارة CF_3D عشرة آلاف مرة عن إثارة CF_3H. ويمكن أن يكون لذلك أهمية عظيمة كمصدر للديوتريوم حيث أن "الماء الثقيل"، D_2O، يستخدم بكميات كبيرة فى بعض المفاعلات النووية.

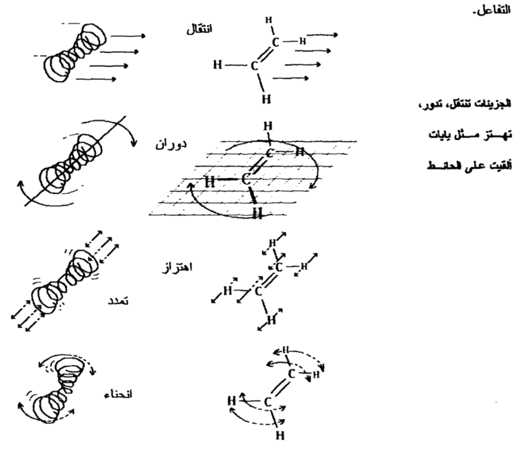
بل والأكثر دلالة هو فصل نظير الكبريت من خلال إثارة سادس فلوريد الكبريت SF_6 ولقد أعطى هذا المركب الغازى أول دليل مقنع على أن إثارة الفوتون المتعددة قد حدثت فعلا بسرعة كبيرة لدرجة أنه يمكن تجنب إنتقال الطاقة التصادمية. والاستخدام الناجح لسادس فلوريد الكبريت، SF_6، فى فصل نظير الكبريت قد يكون ذا دلالة هامة فى التاريخ الإنسانى. فقد كانت المادة الغازية التى تم استخدامها دائما فى العمليات الصعبة لفصل نظائر اليورانيوم هى سادس فلوريد اليورانيوم UF_6. ولأن سادس فلوريد الكبريت SF_6 وسادس فلوريد اليورانيوم UF_6 لهما تركيبان جزيئيان متماثلان، فإن لهما أشكال اهتزازية متشابهة. وبالتالى فإن إثارة الفوتون المتعددة قد تقدم طريقا جديدا، وأكثر بساطة لفصل نظائر اليورانيوم التى يحدث لها انشطار نووى. يعتمد ذلك - بالطبع - على إيجاد ليزر قوى ذى كفاءة مناسبة عند الترددات المنخفضة التى يمتصها سادس فلوريد اليورانيوم UF_6. وسوف يؤدى ذلك إلى سهولة الوصول إلى المكونات الضرورية للطاقة النووية - وإلى

القنابل النووية - مع الأسف - أيضا، حيث يمكن ان تؤدى هذه الطريقة إلى مخاطر زيادة انتشار التسليح النووى.

كيمياء إنتقاء الحالة

Mode-Selectivity Chemistry

حين يصطدم جزيئان مع بعضهما بعضا، فقد يسبب عنف الصدمة إعادة تنظيم ذراتهما لتكون جزيئين جديدين (يعنى ذلك أن تفاعلا قد يحدث). ويكاد يتطلب هذا الناتج دائما أن يحتوى الاصطدام الجزيئى على حد أدنى من الطاقة، يكفى لكسر بعض الروابط فى المتفاعلات لتكوين روابط جديدة فى النواتج. وتحدد هذه الطاقة الدنيا - **طاقة التنشيط** - معدل التفاعل، وهى المسئولة عن حدوث التأثير الكبير للحرارة على معدلات التفاعل.



الجزيئات تنتقل، تدور، تهتز مثل بايات ألقيت على الحائط

وبالرغم من ذلك، فإن السؤال عما إذا كان هناك تفاعل سوف ينجم عن اصطدام جزيىء قد تحول ليشمل أكثر من مجرد وجود طاقة كافية. وهناك أيضا السؤال عما إذا كانت طاقة الاصطدام توجد فى الصورة الصحيحة. ولنفهم ماذا يعنى ذلك، فلنعتبر يايا ألقى ليرتطم بالحائط ، فحين يرتد، فإنه سوف يتحرك خلال

الفضاء مصحوبا بطاقة ذات أنواع عديدة، وهى طاقة من الطراز القديم للطاقة الحركية تسمى الطاقة **الانتقالية**. وبالإضافة إلى ذلك فإن هذا الياى سوف يدور فى الفضاء. وهذه أيضا أحد أشكال طاقة الحركة تسمى الطاقة **الدورانية**. وبعدئذ فإن الياى سوف يلتوى ويتذبذب ذهابا وإيابا، وتتكون هذه **الطاقة الاهتزازية** من كل من طاقة وضع وطاقة حركة. وتحمل الجزيئات الطاقة بنفس هذه الطرق تماما. وأيا كان حديثنا عن يايات السرير أو الجزئيات، فإن اتجاه الحركة الانتقالية، ومحاور الدوران، ومواقع اتصالات اليايات (الروابط فى الجزيئات) تسمى درجات الحرية. والطاقة الكلية فى التصادم، هى مجموع كل هذه الأشكال من الطاقة ـ بصورها الانتقالية، والدورانية، والاهتزازية ـ فى كل من الجزيئين.

ولقد تساءل الكيميائيون طويلا عما إذا كان من المهم معرفة أى درجات الحرية تحمل الطاقة فى التصادم الفعال. فإذا كانت كل هذه الطاقة فى شكل طاقة انتقالية ، فإن الجزيئات تكون قريبة من بعضها بعضا لوقت قصير فقط. وإذا جلبت نفس الكمية من الطاقة إلى التصادم كاهتزازات فى أغلبها، فإن الجزيئات تتحرك نحو بعضها بعضا ببطء ، إلا أن الروابط التى يجب كسرها تتذبذب بسرعة الآن. فهل هذا فعال بشكل أو آخر؟

لقد أصبح من الممكن ـ فقط منذ أن امتلك الكيميائيون الليزر ـ البحث عن إجابة لهذا السؤال الأساسى. فنستطيع ـ بواسطة الليزرات عالية القوة، دقيقة التوليف ـ إثارة إحدى درجات الحرية الخاصة لجزيئات عديدة فى عينة ضخمة. وطالما أن هذا الموقف مستمر، فإن هذه الجزيئات تتفاعل كما لو أن درجة الحرية الخاصة هذه عند درجة حرارة مرتفعة جدا، بينما تكون باقى درجات الحرية الجزيئية باردة. وتستطيع كيمياء هذه الجزيئات أن تبين لنا أهمية درجة الحرية الخاصة فى إحداث التفاعل. ويسمى ذلك كيمياء **الحالة الانتقائية**.

وتتفادى كل من التفاعلات أحادية الجزيىء ودراسات الشعاع الجزيئى للتفاعلات ثنائية الجزيىء (تفاعل جزيئين) هذه المشكلة، حيث تتطلب التفاعلات أحادية الجزيىء جزيئا واحدا فقط، وبالتالى فالتصادمات غير مطلوبة. ويمكن عند ضغوط منخفضة بدرجة كافية، دراسة تأثيرات الإثارة الانتقائية على الفاعلية. وتتجنب تجارب الشعاع هذه المشكلة بإعطاء كل جزيىء فرصة واحدة فقط للتصادم، ثم ملاحظة تلك الاصطدامات التى ينتج عنها التفاعل دون غيرها. وعلى أى الأحوال فإن التفاعلات انتقائية الحالة لا تأتى بسهولة من هذه التجارب، والمشكلة فيما يبدو هى أن إعادة التوزيع الاهتزازى (IVR) يحدث خلال الجزيئات حتى بدون اصطدامات .ولهذه المشكلة أهمية أساسية فى الديناميكا الجزيئية لدرجة أنها ستكون أحد أهم موضوعات الدراسة فى العقد القادم.

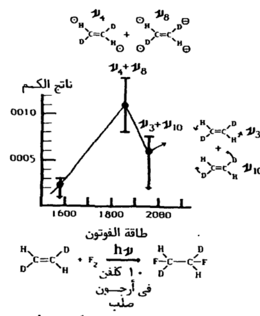
وهناك دليل ـ على أى الأحوال ـ على وجود كيمياء انتقاء الحالة لجزيئين فى بيئات معينة من الغاز الخامل المتجمد. ويكون المناخ فى هذه الحالة باردا جدا (١٠ كلفن) لدرجة أن الجزيئات النشطة يتم إمساكها فى حالة سكون. فهى "تتجمد" فى تصادم ممتد، بارد، كما يتم إيقاف الحركة الدورانية. وعلى سبيل المثال، فإن

الفلورين، F_2 ، والإثيلين، C_2H_4، المعلقين فى أرجون صلب عند درجة حرارة ١٠ كلفن لا يتفاعلان إلى أن يتم إثارة إحدى الحركات الإهتزازية للإثيلين بليزر مولف على نفس الرنين. ولقد وجد عندئذ أن أكفأ الحركات الاهتزازية هى تلك التى تشوه التسطح [الاستواء] الجزيئى. وهذا يستحق الإشادة لأن هذا النوع من التشوه يؤدى إلى تغيير الشكل الجزيئى "نحو" الشكل غير المسطح للمنتج النهائى الشبيه بالإيثان.

الحسابات النظرية لسطوح التفاعل

Theoretical Calculations of Reaction Surfaces

لقد عرفت معادلات "شرودنجر" الكيميائية لميكانيكا الكم زمنا طويلا بأنها تصف جميع الأحداث الكيميائية. إلا أن ميكانيكا الكم قد تم استخدامها فى الكيمياء نوعيا فقط ، أو مع إجراء تقريبات حسابية شديدة لأن المعادلات كانت صعبة لدرجة لا تمكن من حلها باستثناء حالات أبسط الجزيئات (مثل H_2, H_2^+). وتقوم أجهزة الكمبيوتر الحديثة بتغيير ذلك. فيمكن حساب تركيب أى مركب جزيئى وثباته ـ حتى ذرات الصفوف الثلاثة الأولى [فى الجدول الدورى للعناصر] (كربون ، نيتروجين ، أكسجين ، فلور) بالإضافة إلى أعداد مختلفة من ذرات الهيدروجين ـ باستخدام أجهزة الكمبيوتر الموجودة اليوم. وتفتح هذه القدرة دراسة مواقف عديدة للكيميائيين ليست متاحة للقياسات التجريبية. ويمكن الآن فهم وسائط التفاعلات قصيرة الحياة، والحالات المثارة، بل حتى حواجز الطاقة، بالنسبة للتفاعلات الخاصة بالجزيئات الصغيرة عديدة الذرات على الأقل.



يعتمد معدل التفاعل انتقائيا على الحالة التى تم إثارتها

طرق تفاعلات جديدة

New Reaction Pathways

إن فهمنا المتزايد للفاعلية الكيميائية وتحكمنا فيها، يمدنا بطرق جديدة للتفاعل فى الكيمياء التخليقية التى تؤدى دون شك إلى مركبات جديدة وعمليات جديدة. وتلعب الطرق الآلية القوية - مرة ثانية - دورا محوريا. فيستطيع الكيميائيون التخليقيون الآن التعرف بسرعة ودقة على تكوين وتركيب نواتج التفاعل. وهذا يعجل بشدة من تطوير طرق تحضير جديدة.

الكيمياء العضوية Organic Chemistry

تشمل الكيمياء العضوية اليوم ثلاثة مجالات محل الاهتمام. يتعلق أول هذه المجالات بفصل مواد من الطبيعة وتشخيصها وتحديد تركيبها. وبالتالى فإنه قد تم التعرف على منتجات طبيعية جديدة - الألكالويدات والتربينات من النباتات، والمضادات الحيوية من الكائنات الدقيقة والطحالب، والببتيدات والبولى نيكليوتيدات من مصادر حيوانية أو آدمية. وتسمح لنا الطرق الكروماتوجرافية بتنقية وتشخيص المواد - التى توجد بكميات ضئيلة التركيز - من خلائط معقدة. ولذلك فإن العاملين فى كيمياء الفرمون يفصلون بإنتظام كميات ميكروجرامية من هذه الجزيئات البيولوجية الفعالة. ويكمن التحدى التالى فى تحديد تكوينها، وتركيبها الكلى، وتركيبها المجسم ثلاثى الأبعاد. وهنا يلعب الرنين النووى المغناطيسى، ومطياف الكتلة، ودراسة البلورات بالأشعة السينية، أدوارا رئيسية. فيمكن أن تعطى مائة نانوجرام ($١٠^{-٧}$ جرام) فقط من المادة معلومات أساسية حول عدد الروابط الجزيئية وأنواعها باستخدام الرنين النووى المغناطيسى NMR للبروتون. كما يمكن أن يساهم مطياف الكتلة باستخدام كميات تصل إلى مائة بيكوجرام ($١٠^{-١٠}$ جرام) فى التمهيد لمعرفة الأوزان الجزيئية التى تصل إلى ثلاثة عشر ألفا بدقة، كما يعطى من خلال أشكال التكسير معلومات كاشفة [إيحاءات] عن التركيبات/الداخلية. ثم إذا توفرت عشرة ميكروجرامات أو أكثر من مادة متبلورة، فإن كل تفصيلة مجسمة للتركيب - مثل المسافات بين الذرات، زوايا الروابط، وأى علاقات ممارنة موجودة - سيتم كشفها من خلال رؤية طيف الأشعة السينية.

والمجال الثانى الرئيسى الهام هو مجال الكيمياء العضوية الفيزيائية، وهو يسعى إلى ربط التغيرات فى السلوك الفيزيائى والكيميائى والطيفى للمركبات العضوية مع التغيرات فى التراكيب الجزيئية، و يتناول المسارات التفصيلية التى تتحول بواسطتها المتفاعلات إلى نواتج - ويتكهن بأى من الأنواع الوسيطة أو التراكيب الموجودة، كما يحدد كيف يتأثر مسار التفاعل بظروف المذيب، والحفازات ، والحرارة ، وتركيز

أيون الهيدروجين (pH). وهو يوفر إطارا نظريا يمكن التكهن من خلاله بسلوك مواد ليست معروفة بعد وطرق تحضيرها المفيدة.

والمجال الثالث، التخليق، هو عملية ذات استراتيجية إبداعية يواجهها تحديان متزامنان؛ هما: توفير منتجات طبيعية مفيدة إضافية، وتخليق مواد جديدة ومفيدة لاتوجد فى الطبيعة. ولذلك ، فإن آلاف الأرطال من حمض الاسكوربيك (فيتامين c) يتم تحضيرها سنويا بدرجة نقاء تناسب الاستهلاك الآدمى حتى يحصل المجتمع على إمداد مستمر وفير من هذه المادة الصحية. كما يتم تحضيركميات أقل من مركب ٥ ــ فلورويوراسيل 5-fluorouracil للاستخدام فى الوصفات الطبية، فهو دواء اصطناعى شديد الفاعلية فى علاج سرطانات معينة.

وتتطلب مقابلة هذه التحديات تطويرا إبداعيا لفلسفة التخليقات العضوية. فلقد كانت الاستراتيجيات التخليقية تعتمد فقط ـ منذ عدة قرون مضت ـ على الاختيارات الماهرة من بين مجموعة من التفاعلات المعروفة من قبل. ويتم تحديد مدى التفاعلات المنطقية مسبقا مثل النقلات فى مباراه للشطرنج. ولقد أصبح من الممكن ـ مع تطور منطق آلية التفاعلات، التى تصنف فيها التفاعلات طبقا للآلية التى تعمل بها ـ اختراع تفاعلات جديدة الآن لأهداف تخليقية محددة. ولقد حقق التخليق العضوى نجاحات قوية باستخدام هذه العملية المنطقية.

ولقد حدث فى نفس الوقت امتداد خلاق ومثمر فى الأسس التى يتم بها تنفيذ التفاعلات. ومثال لذلك تحضير بيبتيدات فى الحالة الصلبة التى تضاف فيها الأحماض الأمينية فى تتابع محدد لتنتج البيبتيد المرغوب. وأجرى كل ذلك تحت إرتباط تساهمى مع دعامة متبلمرة غير قابلة للذوبان. ويتم استخدام تحضير هذا المتبلمر المرتبط البيبتيدى عمليا لتخليق هرمونات هامة ومواد بيبتيدية منظمة للحياة. ويتم الآن استكشاف بعد مختلف نوعا، وهو الضغط. فيمكن إزاحة الاتزان ليحبذ نواتج ذات تراكيب مدمجة خاصة، كما يمكن التأثير فى بعض الأحيان على حواجز التنشيط للإسراع الانتقائى لعملية مرغوبة. وتعطينا إحدى الخطوات فى تخليق ألكافينون Alkavinone ـ المستخدم فى تحضير أدوية معينة ـ مثالا لذلك. فسوف يتفاعل ألكينون ـ عند خمسة عشر ألف ضغط جوى ودرجة حرارة الغرفة مع استر البيوتاديين المركب بطريقة صحيحة ليكون الإستر ثنائى الحلقة المرغوب. وتتجنب هذه العملية تماما التراكيب البديلة غير المرغوبة، التى قد تتكون إذا استخدمت الحرارة العالية لتكون العامل المتغير المتحكم فى التفاعل بدلا من الضغط العالى.

ولم يحدث تقدم له دلالة بعيدة التأثير أكثر مما حدث فى قدرتنا على التحكم فى التعقيدات الجزيئية فى البعد [الفراغى] الثالث. ويمكن تقسيم هذه الجبهة ـ الكيمياء المجسامية [الفراغية] ـ إلى قضيتين تتعلقان بشكل السطح (الطوبولوجيا) و"الممارنة"، ولقد سميت الأولى الكيمياء المجسامية "النسبية"، وسميت الثانية الكيمياء المجسامية "المطلقة". ويتطلب إنتاج طبولوجيا جزيئية خاصة تحكما فنيا فى العلاقات الجزيئية فى الفراغ أثناء

التفاعلات. وعلى أية حال، فإن هذا التحكم الفراغى لا يمتد عادة إلى علاقات تختلف فقط فى شكل صورة المرآه [فى الممارءة أو الكيرالية]، فحين تكون التراكيب الجزيئية الممارنة اليمينية أو اليسارية ممكنة، فإن أغلب التفاعلات الكيميائية سوف تنتج مزيجا من الإثنين.

CH_3 O C C Butadiene Esters + Quinone 15,000 atm. لايحدث تفاعل !

CH_3 + 15,000 atm. 20°C Catalyst $Zn(BH_4)_2$ Alkavinone a Drug Precursor

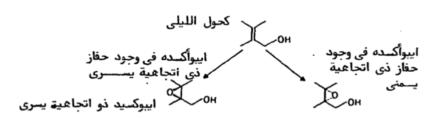
رفع الضغط يمكن أن يؤدى إلى انتقاء التفاعلات المرغوبة وتسريعها.

من الطبيعى ألا يناسب قفاز اليد اليسرى اليد اليمنى، ولذلك فهو لا يستطيع أن يؤدى وظيفة قفاز اليد اليمنى. وبنفس القياس فى الطبيعة فإن لمفهوم "الممارنة" للتركيب الجزيئى أهمية حساسة. ولابد أن يكون للجزيئات البيولوجية التراكيب السطحية (الكيمياء المجسامية النسبية)، إلا أنها حتى تكون مؤدية لوظيفتها، فإن الطبيعة تصر هى الأخرى على اتجاهية ممارنة معينة (الكيمياء المجسامية المطلقة). والقفاز الجزيئى "لليد اليمنى" يستطيع أن يلعب دورا حاسما فى تفاعل بيولوجى بينما يكون نظيره "لليد اليسرى" عديم الفاعلية تماما - أو الأسوأ من ذلك - أنه قد يأتى بكيمياء غير مرغوب فيها.

ومع أن فكرة الكيمياء المجسامية قد تم إدراكها منذ قرن تقريبا، فقد تحققت تقدمات رئيسية خلال العقد الماضى. وفى إحدى الطرق ، يتم توصيل جزء إضافى من الجزيىء له إتجاهية ممارنة محددة بالمتفاعل. فإذا وضع هذا "الممارىء الإضافى" فى المكان الصحيح، فإنه يستطيع أن يتحكم فى إتجاهية النواتج التى تأتى من هذا المتفاعل. ويتم إزالة هذا الجزء الإضافى حينئذ من الناتج، ثم يعاد استخدامه فى دورة أخرى. وتحضر بعض البروبيانات المحددة الإتجاه الفراغى، ذات المجسامية النوعية [المحددة الإتجاه التجسيمى] بهذه الطريقة وتستخدم فيما بعد كبادئات لعمل جزيئات بيولوجية أخرى. بل والأكثر إثارة هو استخدام الحفازات اللاامتماثلة (الكيرالية) لتوجيه ممارنة المنتجات. ويعتبر الاختزال اللاامتماثل خطوة جوهرية فى التحضير الصناعى

للمعامل الهام ل – دوبا (L-dopa) المضاد لمرض الشلل الرعاشى. وأحد التطبيقات الأكثر شيوعا هو تطوير الإيبوأكسدة اللامتماثلة من خلال الحفز اللامتماثل. فحين يتم إدخال ذرة أكسجين بالتساوى فى أى من وجهى رابطة كربون ـ كربون مزدوجة لإنتاج الإيبوكسيد، ينتج مركبان لهما صورتا مرآة متصلتين ببعضهما بعضا. ويمكن الآن ـ باستخدام حفاز كيرالى رخيص الثمن وقابل للتدوير [لإعادة الاستخدام]، تحضير أى من هذين النظيرين المجسماميين المرغوبين. ويمكن استخدام الإيبوكسيد نوعى المجسامية الناتج فى مسارات تخليقية عديدة ، ليجلب خواص الاتجاهية اليسرى ـ أواليمنى وحافظا اياها. ولقد تم فى استعمال تطبيقى رئيسى لهذه الطريقة تخليق جميع السكاكر سداسية الكربون التى تنتج طبيعيا، بالاتجاهية التى تفضلها للطبيعة تماما.

ويمكن رؤية دلالة هذه الجبهات الجديدة للتخليق العضوى فى الاستعمالات الصحية التطبيقية. فيظهر على سبيل المثال أن البروستاجلاندينات ـ وهى عائلة من الأحماض الدهنية تحتوى على عشرين ذرة كربون وتشمل حلقة خماسية ـ تؤثر فى نشاط الهرمونات، وبالتالى فإن لها تأثيرات هامة فى الجسم تتراوح بين تنظيم سريان الدم وإثارة مولد الطفل. ونعلم الآن تراكيب العديد منها، ونفهم تخليقها بيولوجيا ومعمليا. ويبدأ تخليقها فى الطبيعة بأحماض دهنية عديدة غير مشبعة تعتبر مطلبا طبيعيا فى طعام الثدييات.



الآن يستطيع العامل الحفاز ضبط الاتجاهية المرغوبة للمنتج

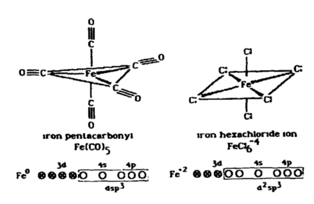
ومن المدهش أن نفس هذه الأحماض الدهنية المتبلمرة غير المشبعة تعتبر نقاط بداية مفيدة لتحضير عائلة أخرى من الجزيئات، الليوكوترينات leukotrienes، ولها توقعات كامنة هائلة فى استخدامات دوائية متعددة، بما فيها التحكم فى الربو [الحساسية الصدرية]. وتعتبر قدرة الكيميائيين على تحضير البروستاجلاندينات والليوكوترينات ـ المعدلة كيميائيا ـ للاختبار البيولوجى انتصارا للكيمياء العضوية التخليقية. وتتصل الإنجازات البعيدة التأثير المماثلة بتحضير مركبات آمنة للتحكم فى الإنجاب (مثل مركبات ١٩ – نورسترويدات 19-norsteroids و ١٨ – هوموسترويدات 18-homosteroids)، ومضادات حيوية جديدة (مثل مركبات السيفالوسبورينات المعدلة cephalosporins والثيناميسينات thienamycins)، وعقاقير الضغط المرتفع (ألدوميت Aldomet)، والقرحة (السيميتيدين cymetidine والتاجامت Tagamet).

التخليق الحيوى لليوكوترينات

الكيمياء غير العضوية Inorganic Chemistry

هناك الآن إثارة فكرية عظيمة فى الكيمياء غير العضوية، يقع الكثير منها على الحدود الفاصلة مع التخصصات الشقيقة : الكيمياء العضوية الفلزية، والكيمياء الحيوية غير العضوية، وكيمياء الحالة الجامدة، والكيمياء الجيولوجية الحيوية، ومجالات أخرى متداخلة. وعلى سبيل المثال، فإن هناك وعيا متزايدا بالأدوار الحاسمة التى تلعبها العناصر غير العضوية فى الأنظمة البيولوجية. فالكائنات الحية ـ بصرف النظر عن كونها عضوية بالكامل ـ تعتمد بدرجة حساسة على الأيونات الفلزية الموجودة فى الجدول الدورى للعناصر. وتلعب بعض الأيونات الفلزية أدوارا هامة فى هذه العمليات البيولوجية الأساسية، مثل نقل الأكسجين واستهلاكه (الحديد فى الهيموجلوبين)، وامتصاص الطاقة الشمسية وتحويلها (المغنسيوم فى الكلوروفيل، والمنجنيز فى النظام الضوئى II، والحديد فى الفرودوكسين، والنحاس فى البلاستوسيانين)، والاتصال بين الخلايا من خلال الإشارات الكهربية (الكلسيوم والبوتاسيوم فى الخلايا العصبية)، وانقباض العضلات (الكلسيوم)، وتحفيز الإنزيم (الكوبالت فى فيتامين ب١٢). ولقد أدى ذلك إلى فيض فى النشاط البحثى فى الكيمياء غير العضوية للمنظومات البيولوجية. ولقد بدأنا فى فهم التراكيب التى تحيط بذرات الفلز، وكيف تمكن هذه التراكيب ذرات الفلز من التفاعل بهذه الحساسية مع التغيرات الحادثة فى تركيز الأيون الهيدروجينى pH، وضغط الأكسجين، ومانحات ومتقبلات الإلكترون.

وسوف تتبع الإجابات على العديد من هذه الأسئلة الحاسمة من المجال النشط للكيمياء العضوية الفلزية. ويستعين صناع الجزيىء فى هذا المجال بأحدث طرق التحليل الطيفى، وتشتت الأشعة السينية، لكشف الأشكال غير المتوقعة للروابط وتراكيبها. ولقد أعطت عائلة كبيرة من المركبات "المشطورة Sandwitch " مثالا لذلك نجمت عن اكتشاف الفروسين، وهو مركب توجد فيه ذرة حديد بين حلقتين مسطحتين من C_5H_5.



الفلزات الانتقالية تستخدم مدارات تكافؤية خالية لتكون رابطة مع مرتبط مانح للالكترونات

وتستطيع ذرات الفلز أن تترابط من خلال المشاركة التقليدية لزوج من الإلكترونات ـ كما هو الحال فى الجزيىء الغازى $TiCl_4$ [رابع كلوريد التيتانيوم] - الذى يستخدم فى تصنيع فلز التيتانيوم النقى لبناء الطائرات. وبالإضافة إلى ذلك فتستطيع الفلزات العمل كمتقبلات للإلكترون (أحماض لويس) لوجود العديد من المدارات (d) الفارغة فى العناصر الموجودة فى منتصف الجدول الدورى (العناصر "الانتقالية"). لذلك، ففى المركب خماسى كربونيل الحديد، $Fe(CO)_5$، يعطى كل جزيىء من أول أكسيد الكربون زوجا من الإلكترونات لمدار تكافؤ فارغ لذرة الحديد ليكون شكلا ثابتا على هيئة هرمين. ويسمى جزيىء أول أكسيد الكربون، وأى مجموعات تأخذ مكانها تسمى "مرتبطات ligands" ، ويمكن استبدال بعضها ـ أو كلها ـ بمانحات إلكترون أخرى (قواعد لويس) مثل أكسيد النيتريك NO، والأمونيا NH_3، وأيونات الهاليد F^-,Br^-,Cl^- والماء H_2O، وأيونات السيانيد CN^- وغيرها كثير. وينتج مدى واسع من المركبات. بل يمكن جعل النيتروجين N_2، أن يأخذ موقع المرتبط لبعض ذرات الفلزات ويصبح بذلك أكثر قابلية للتفاعل "منشط". وهذه هى إحدى الطرق التى يحاول بها كيميائيو العضوية الفلزية اكتشاف حفازات جديدة "لتثبيت" النيتروجين (تحويل N_2 إلى NH_3 لاستخدامات السماد).

إن المفتاح لمزيد من التقدم هو فهم آليات التفاعل لهذه الجزيئات، ولقد قام كيميائيو العضوية الفلزية ـ من خلال الاختيار الماهر للمجموعات الملاصقة المرتبطة والتحكم فى حالة الأكسدة لذرة الفلز - بتحضير مركبات

رائعة تظهر نشاطية إنتقائية نحو جزيئات كان يعتقد من قبل أنها خاملة لدرجة لا تمكنها من المشاركة فى التحويلات الكيميائية المفيدة. وعلى سبيل المثال فإن الهيدروكربون المشبع الذى لا يحتوى على روابط "كربون ـ كربون" ثنائية أو ثلاثية، غير نشط نسبيا. ولقد اكتشف الباحثون الآن مركبات الروديوم والإيريديوم مع الفوسفين (PR_3) أو مرتبطات الكربونيل وبنتاميثيل سيكلوبنتادای الإينيل التى تستطيع أن تهاجم روابط CH للميثان والبروبان الحلقى. والتحدى القائم الآن هو مزاوجة هذا التفاعل الهام الجديد مع تحويلات أخرى معروفة جيدا حتى يمكن استخدام الهيدروكربونات المشبعة كمخزون. وقد يكون للتحول المباشر من الميثان إلى الميثانول بهذه العملية تأثير هائل فى موقف الطاقة العالمى.

وفى اتجاه مخالف تماما، فإن التطورات التجريبية الحديثة تسمح لنا بدراسة المتراكبات المجمعة المرتبطة بشكل ضعيف ـ والمسماة بجزيئات "فان درفال" ـ فى الطور الغازى. وهذه التجمعات العنقودية مصنوعة من جزيئين أو أكثر استكملت جميعها حالات الترابط بالكامل. وتكون التداخلات الباقية التى تؤثر بها هذه الجزيئات فى بعضها بعضا أضعف كثيرا من الروابط الكيميائية العادية. وبالرغم من ذلك فإن هذه التداخلات فى غاية الأهمية، فمثل قوى "فان درفال" هذه هى المسئولة عن الحيود عن سلوك الغازات المثالية، وعن تكاثف الغازات إلى سوائل، وكذلك عن ذوبانيتها.

جزيئات فان درفال ـ التداخلات الضعيفة تحكم الذوبانية، والعيوب الغازية، والإسالة

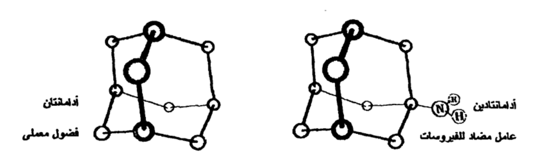
ويمكن تحضير هذه المتراكبات الآن ودراستها طيفيا فى شبكيات مبردة جدا (كريوجينية)، وتحت ظروف شعاع جزيئى باستخدام تبريد القذف الأسرع من الصوت. ولقد أعطت هذه الطرق ثروة من المعلومات، بما فيها الهندسة الجزيئية، والسعة الإهتزازية، والعزم القطبى، وسهولة حركة الطاقة من أحد أجزاء المتراكب إلى جزء آخر. وتمثل هذه المعلومات أهمية لتطوير النظريات المفصلة لمعدلات التفاعلات والتكهن بمساراتها. وسوف يساعد المزيد من الدراسات فى شرح هذه الظواهر؛ مثل التكاثف، والذوبان، والامتزاز.

ويوجد المجال المفتوح للتراكيب المؤلفة عند التقاء كيمياء الحالة الجامدة / وغير العضوية . وتصنع المادة المؤلفة [المتراكبة] composite من مادتين تستخدمان معا للاستفادة من بعض الخواص لكل منهما. ويتم الآن تصنيع السيراميك متعدد الطبقات للوصلات الداخلية بين الرقاقات شبه الموصلة، وكذلك تصنيع المواد اللافلزية الموصلة للكهرباء والمكونة من طبقات متبادلة. ويوجد نوع آخر من المواد لها أهمية كبيرة وهو الشعيرات المؤلفة بالغة الدقة. وتوزع هذه الشعيرات الأدق من الشعر الآدمى (يبلغ سمكها ما بين ٥٠٠ ـ ١٠٠٠ أنسجتروم) بالتجانس فى داخل مادة أخرى، مما يؤدى إلى تغيرات مثيرة فى خواص المادة. وسوف يكون التحدى المستقبلى هو الحصول على فهم كامل لتداخلات مثل هذه المواد حتى نستطيع أن نصمم ونحضر موادا جديدة ذات خواص طبقا لاختيارنا.

مسارات انتقائية فى التخليق العضوى

Selective Pathways in Organic Synthesis

إن الانتقائية هى التحدى الرئيسى للكيميائى العضوى، ليصنع تغييرا تركيبيا دقيقا فى جزيىء مروم . ولا بد من التعرف على الفاعلية المختلفة فى كل نوع من الروابط **(الانتقائية الكيميائية)**، ولابد من وضع المتفاعلات معا فى اتجاه صحيح **(الانتقائية المجالية)**، كما لابد من الحصول على العلاقات ثلاثية الأبعاد المرغوبة فى الفراغ **(الانتقائية المجسامية)**. ويوضح تحضير مادة أدامانتان adamantane $C_{10}H_{14}$، الدرجة التى يمكن التوصل إليها فى هذا النوع من التحكم. ويشبه هذا الجزيىء الفريد ـ فى التركيب ـ رقاقة بها عشر ذرات من بلورة من الماس. ولقد تم الحصول على هذا الجزيىء فى النهاية بعملية عديدة الخطوات بعد تحضير مجهد، إلا أن نسبة العائد بلغت ٤ر٢٪ فقط. ويسمح البحث الحديث فى تخليق الهيدروكربونات عديدة الحلقات الآن بإنتاج أدامانتان فى خطوة واحدة بعائد قدره ٧٥ ٪ . ثم جاءت مفاجأة عملية مثمرة حين اكتشف أن إضافة مجموعة أمين واحدة للأدامانتان تعطى أدامانتادين (١ ـ أمينو أدامانتان) وهو عامل مضاد للفيروسات، ومانع للأنفلونزا، ومقاوم لمرض الشلل الرعاشى.



ولقد أصبحت الإضافة الحلقية لعمل حلقات خماسية ذات أهمية لمدى واسع من التطبيقات يتراوح من الموصلات الكهربية الحديثة إلى المستحضرات الصيدلية (مثل مركبات المضادات الحيوية ومضادات السرطان). وأحد الأمثلة هو الحلقة المغلقة بواسطة حفاز الروديوم لتكون البادىء الحاسم للثيناميسين thienamycin. وتحتوى الحلقة الخماسية فى هذه الحاله على ذرة نيتروجين، ولقد ثبت أن الناتج النهائى قريب الصلة بالبنسلين، وأنه دواء هام فى المعركة ضد الأمراض المعدية.

Rhodium Catalyst

COOR

COO^- NH_3^+

THIENAMYCINE

الإغلاق الحفزى للحلقات الخماسية

ويصعب من ناحية أخرى تحضير المركبات كبيرة الحلقة بشكل خاص، فتراكيبها معقدة بواسطة تراكيب وظيفية ذات توجه هندسى هام - أيسر أو أيمن (المراكز الممارءة). ولقد أدت خواصها البيولوجية الواسعة المدى - من العبير المبهج للعطور إلى أنشطة مضادات الفيروسات، ومضادات الأورام، والمضادات الحيوية - إلى جعل تحضير الحلقات الكبيرة تحديا مفيدا ومثيرا. وأحد الأمثلة هو الإرثرومايسين $C_{37}H_{68}O_{12}N$ erythromycin، الذى يمكن تشكيله فى ١٤٤ر٢٦٢ (مائتين وإثنين وستين ألفا ومائة وأربعة وأربعين) تركيبا مختلفا مشتقة من الطرق العديدة الممكنة لشبك المتجهات نحو اليسار والمتجهات نحو اليمين عند المراكز المتمارئة (١٨٢ = ١٤٤ر٢٦٢). ولقد كان هذا المركب منذ خمسة وعشرين عاما مضت، محكوم عليه من قبل "ر.ب. وودوارد" الذى فاز بجائزة نوبل لتحضير جزيئات معقدة مثل الكوينين quinine وفيتامين ب - ١٢ بأنه "معقد إلى درجة مينوس منها". ونأمل الآن فى تحقيق هذه الغاية [تحضير مركبات كبيرة الحلقة]، ويرجع ذلك جزئيا إلى تطوير صفائح مصممة خصيصا لتأتى بالذرات الطرفية لسلسلة مكونة من ١٤ ذرة لتكون حلقة ذات ١٤ ضلعا [جانبا]. ويمدنا ذلك بالإطار التركيبى للإرثرومايسين، ولقد نتج ذلك فعلا فى تحضير عدد من مكونات المسك، وهو مركب ذو رائحة يستخدم بواسطة الحيوانات للاتصال [الجنسى]، وبواسطة الإنسان لصناعة العطر.

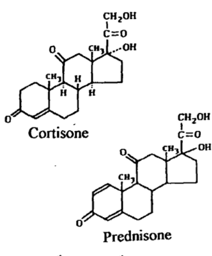
إرثرومايسين : اعتبر فى وقت ما معقد لدرجة ميئوس منها

عبور الحواجز العضوية / غير العضوية

Crossing Inorganic / Organic Boundaries

إن الخط التقليدى الفاصل بين الكيميائيين العضويين، وغير العضويين ـ كما تمت الإشارة إليه من قبل ـ قد أخذ فى التلاشى حيث أن القائمة المذهلة للمركبات العضوية الفلزية تستمر فى النمو. كما إن البحوث فى تطوير مواد غير عضوية جديدة قد أنتجت عائدا مدهشا من استخداماتها التطبيقيه المتكررة فى التخليق العضوى. وتعطينا هيدريدات البورون borohydrides مثالا لذلك، فهى مركبات فعالة للبورون والهيدروجين منقوصة الإلكترونات من وجهة نظر الترابط. إلا أن هيدريدات البورون تلك قد برهنت على أنها مفيدة، كعوامل انتقائية، خفيفة الاختزال فى التخليقات العضوية. كما تعطينا مركبات السيليكون، ومركبات العناصر الانتقالية العضوية أمثلة أخرى. ولقد استخدمت مركبات السيليكون ـ على سبيل المثال ـ لتطوى متفاعلا جزيئيا طويلا بدقة كما هو مطلوب لتحضير جزيىء الكورتيزون. ويمكن الآن تصنيع هذا الدواء القيم فى أقل من عشرين خطوة مع ناتج أعلى ألف مرة مما تم الحصول عليه فى العملية المستخدمة من قبل والمكونة من خمسين خطوة.

إن الكورتيزون معروف جيدا فى علاج النقرس، ولكن أظهرت الخبرة ـ مع الأسف ـ أن هذا العلاج قد يكون مؤقتا، وأن الاستخدام المستمر للكورتيزون له تاثيرات جانبية غير مرغوب فيها. وجعلت هذه التطورات الطرق التحضيرية الجديدة 'المساعدة بالسيليكون' هى الأكثر فائدة من كل النواحى. وتم تحضير مماثلات عديدة للكورتيزون واختبار فاعليتها الطبية. وكان أحد هذه المركبات، 'بريدنيزون prednisone'، أكثر فاعلية من الكورتيزون، حتى لدى استخدامه بجرعات قليلة جدا، مع نقص الآثار الجانبية إلى حد كبير.



آلام نقرس أقل، وجرعات أقل

وتمهد المركبات الفلزية العضوية لخطوات وسيطة هامة فى تفاعلات عضوية عديدة. ونظرا لأن المركبات الفلزية العضوية غنية بالإلكترونات، فإن الطبيعة تنجز العديد من انتقالاتها الإلكترونية من خلال هذه المركبات. ويسهل أكسدة المركبات الفلزية العضوية بواسطة كل من المؤكسدات غير العضوية ومتقبلات الإلكترون العضوية فى المحلول وعلى أسطح الأقطاب. ولقد كان ضروريا أن نثبت كيف تقوم هذه المركبات بصنع - وكسر - روابط الكربون والفلز بسرعة وانتقائية ومجسامية محددة. وقد تأسست التطورات النظرية الحديثة على مدى اقتراب مسارات المتفاعلات عند لحظة إنتقال الإلكترون. ويعتبر فى هذا التصور، أن كل متفاعل مكون من "مجال داخلى" تم احتلاله من قبل مانح - أو مستقبل - الإلكترون (ذرة الفلز)، و"مجال خارجى" تم احتلاله من قبل المرتبطات. وتصنف تفاعلات انتقال الإلكترون طبقا لمقدار التداخل فى هذه المجالات الداخلية والخارجية.

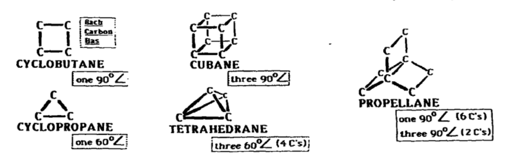
سبل تستخدم الضوء ككواشف

Pathways Using Light as Reagents

هناك سبيل كيميائى آخر واعد يتصل باستخدام الفوتونات فى التخليق الكيميائى. وتشمل العديد من النواتج الطبيعية والجزيئات المتراكبة ذات الأهمية الطبية، تراكيبا جزيئية عالية الطاقة "مجهدة". والجزيئات "المجهدة" هى تلك التى لها زوايا غير مريحة أو غير عادية. وفى العمليات التخليقية التقليدية، تسبب الكواشف العنيفة - التى يتم الاحتياج لها لتجبر الكواشف الجزيئية على تركيب هندسى غير مريح - تهديدا للناتج الهش. ولقد كانت الكيمياء الضوئية ناجحة بشكل ملحوظ فى تجنب هذه الصعوبة.

ويرجع سبب هذا النجاح إلى أن امتصاص الضوء يستطيع أن يغير كيمياء الجزيىء بشكل خطير. وتصبح لدى الذرات المألوفة بعد الإثارة، [الضوئية] توجهات غير متوقعة عما يكون زاوية مريحه للرابطة؛ وتصبح للمجموعات الوظيفية فاعلية مختلفة بشكل كبير، ويمكن أن تتغير ثوابت التفكك للأحماض بقوى أسية تصل إلى خمس أو عشر مرات، ويمكن أن تتغير سهولة التأكسد والاختزال بشدة، كما يمكن جعل التراكيب المستقرة فعالة. وتضع الطاقة التى يتم امتصاصها بالجزيىء كيميائيته عند مستوى طاقة عال "فوق السطح hypersurface" والذى يمكن أن تكون مناطق فاعليته مختلفة تماما عن سطح مستوى الطاقة الأصلى المنخفض عنه، والذى يعلمه الكيميائيون جيدا.

ويمكن إعطاء أمثلة عديدة لإظهار الاحتمالات. وتكون تلك المركبات التى تشمل تراكيب حلقية ـ تتطلب زوايا روابط غير عادية ("مجهدة") حول الكربون ـ هى الأكثر تأثرا. ولذلك فإن الحلقات التى تشمل ثلاث أو أربع ذرات كربون تكون غير مستقرة نسبيا، وبالتالى يصعب تخليقها. وكان يتم البحث عنها فى البداية لأنها تمثل شذوذا كيميائيا ليس إلا. إلا أننا نعلم الآن أن العديد من الجزيئات البيولوجية النشطة أو مبادئاتها التخليقية تحتوى على هذه الحلقات المجهدة كعنصر تركيبى أساسى، ولذلك فقد اكتسب تحضيرها أهمية عملية عظيمة. وهذه التراكيب غير العادية ـ الغنية بالطاقة ـ هى غايات طبيعية للتحضيرات المعضدة بالفوتونات. ويعطى الفوتون طاقة إضافية، ويضع التفاعل فى حالة فوق السطح، بحيث يمكن أن تكون زوايا الروابط غير المعتادة هى الشكل الهندسى المفضل. ولقد صنع الكيميائيون ـ باستخدام هذه الأسس ـ جزيئات عديدة ذات تراكيب عجيبة. والمركب الذى أطلق عليه الإسم الملائم "المكعبى" (*كيوبان cubane*) هو أحد الأمثلة: فيتم وضع ثمان ذرات كربون متماثلة فى أركان مكعب مكتمل. وبمجرد تكوينه فإن الجزيىء ـ لدهشتنا ـ يصبح غير فعال. ويشمل *البروبلان propellane* أيضا ثمان ذرات كربون فى تركيب مصنوع هذه المرة من ثلاثة مربعات مشتركة فى أحد جوانبها. والمدهش أكثر هو وجود عائلة *التترهدرانات tetrahedranes* التى يشبه تركيبها المركزى هرم ثلاثى الجوانب. وترتبط كل ذرة كربون ركنية فى نفس الوقت بثلاث ذرات أخرى لتشكل زوايا ٦٠° (ستين درجة) لتكون أربع حلقات مثلثة متداخلة.



زوايا الكربون الطبيعية ١٠٩°، ١٢٠°، ١٨٠°، وعلى الرغم من ذلك كل هذه المركبات "المجهدة" قد تم تحضيرها

وكما تم ذكره سابقا، فلقد ثبت أن هذه التخليقات الكيموضوئية تفوق كثيرا مجرد مباراة شطرنج كيميائية فكرية. فكل هذه التحضيرات تخزن الطاقة فى الروابط الكيميائية (التفاعلات ماصة للحرارة). ويمكن استعادة الطاقة بعد ذلك لاستخداماتها الذاتية، أو لتنشيط خطوات تخليقية لاحقة، لتكون جزيئات أخرى مرغوبة غنية بالطاقة. ومن بين هذه الجزيئات الهامة بيولوجيا التى تم تحضيرها كيموضوئيا، يوجد ألكالويد الأتيزين alkaloid atisine، والعديد من الميسينات mycines المضادة الحيوية، ومبادئات فيتامين د٣.

HO HO HO H hν HO HO

١ α هيدروكسى بروفيتامين د٣ ١ α هيدروكسى بروفيتامين د٣

إشعاع الليزر المولف يضاعف كفاءة هذه الخطوة نحو فيتامين د٣

وحتى تتم الاستفادة من المزايا المقدمة بواسطة المسالك المدعومة بالضوء، يتعين على الكيميائيين أن يتعودوا على جغرافية الطاقة لفوق أسطح التفاعلات متعددة الأبعاد كما هم معتادين على أسطح التفاعلات فى المستويات الأصلية التى تتفاعل عليها الجزيئات المستقرة. وستكون الليزرات قوة معاونة فى هذا الاستكشاف. ومن المعروف من قبل أن تغييرا مقداره واحد فى المائة فى الطول الموجى للضوء المثير (من ٣٠٢٥ إلى ٣٠٠٠ أنجستروم) يستطيع أن يضاعف الناتج فى تحضير بروفيتامين ـ د٣ provitamin D3 (بادىء لفيتامين د٣). وفى تكوين الهرمون المذكور من قبل، فإن توافق الطول الموجى المنضبط (٣٠٠٠ أنجستروم) مع الحرارة المنخفضة (-٢١° سلسيوس) يستطيع أن يضاعف كمية الناتج أربع مرات.

Chemical & Engineering News

"Laser Vaporization of Graphite Gives Stable 60 Carbon Molecule" by R.M. Baum (C.&E.N. staff), vol. 63, pp. 20-22, Dec. 23, 1985.

"Chiral Boranes Could Launch Third Generation of Organic Synthesis" by S. Stinson (C.&E.N. staff), vol. 63, pp. 22-23, Aug. 5, 1985.

"Work on Polymer Models of Enzymes Forges On" (C.&E.N. staff), vol. 63, May 27, 1985.

"Inorganic Macromolecules" by H.R. Allcock, vol. 63, pp. 22-37, Mar. 18, 1985.

"Method Synthesizes Chiral Boranes in 100% Optical Purity" by S. Stinson (C.&E.N. staff), vol. 62, pp. 28-29, Mar. 26, 1984.

"Technique Allows High Resolution Spectroscopy of Molecular Ions" by R.M. Baum (C.&E.N. staff), vol. 62, pp. 34-35, Feb. 20, 1984.

"Selective Laser Excitation Promotes Reaction" (C.&E.N. staff), vol. 61, pp. 25-26, April 11, 1983.

"C_1 Chemistry Spurs Cluster Catalyst Work" by J. Haggin (C.&E.N. staff), vol. 60, pp. 13-21, Feb. 9, 1982.

Science

"Molecular Beam Studies of Elementary Chemical Processes" (Nobel Prize Address) by Y.-T. Lee, vol. 236, pp. 793-798, May 15, 1987.

Metals and DNA: Molecular Left-Handed Complements" by J.K. Barton, vol. 233, pp. 727-734, Aug. 15, 1986.

"Methylene: A Paradigm for Computational Quantum Chemistry" by H.F. Schaeffer III, vol. 231, pp. 1100-1107, Mar. 7, 1986.

"Theory and Modeling of Stereo-selective Organic Reactions" by K.N. Houk et al., vol. 231, pp. 1108-1115, Mar. 7, 1986.

"Selenium in Organic Synthesis" by D. Liotta and R. Monahan III, vol. 231, pp. 356-361, Jan. 24, 1986.

Scientific American

"Predicting Chemistry from (Molecular) Topology" by D.H. Ronway, vol. 255, pp. 40-47, September 1986.

"Quasicrystals" by D.R. Nelson, vol. 255, pp. 43-51, August 1986.

جاك وجذع شجرة فول الصويا

Jack and Soybean Stalk

لعل التفسير الحديث للحجم المدهش لجذع شجرة الحبوب في قصة جاك الخيالية [طفل يلقى بحبوب مسحورة في فناء منزله فيجد في صباح اليوم التالي شجرة ضخمة قد نمت وحجبت الشمس ..إلى آخر القصة] يكمن في *براسينوليد* .*Brassinolide* فهذا المركب الكيميائي العجيب هو هرمون نباتي شديد الفاعلية يستطيع أن يضاعف نمو النباتات الغذائية باستطالة الخلية وانقسامها. واستطاع الكيميائيون ـ حديثا فقط ـ عزل هذه المادة القيمة والتعرف عليها، وتحضيرها بعدئذ حتى يمكن أن تستخدم في زيادة إمداد الغذاء العالمي.

ولقد حققت هرمونات النبات فعلا ثورة في الزراعة. فهي تسمح لنا بأن نرغم نباتات القطن على إفراز كراتها القطنية في وقت الحصاد، وأن نحكم على أشجار الفاكهة بأن تمسك بثمارها ـ بما فيها أشجار أعياد الميلاد لتحتفظ بأشواكها ـ وأن نأمر البطاطس المخزنة بألا تنبت وتزهر. ويضيف *براسينوليد* الآن إلى هذه القائمة، فهو فعال بكميات تقل عن جزء من بليون من الأوقية.

ويلعب الكيميائيون دورا حيويا على امتداد طريق البحث الطويل والشاق، بدءا من اكتشاف هرمون نبات جديد حتى استخدامه. وعلى سبيل المثال، فلقد وجد *براسينوليد* بكميات ضئيلة في حبوب اللقاح لنبات اللفت (*براسيكا رابوس ل. Brassica rapus L*). وحتى يمكن فصل قدر كاف من المادة الكيميائية لدراستها، فلقد بذل الكيميائيون جهدا كبيرا لجمع حبوب اللقاح العالقة في أرجل النحل الذي كان يثب فوق نبات اللفت. ولقد استطاع العلماء استخلاص خمسة عشر ملليجراما فقط من البراسينوليد ـ وهي كمية صغيرة كحبة رمل ـ من خمسمائة رطل من حبوب اللقاح التي تم جمعها بهذه الطريقة. وتمكنوا من تنمية بلورة مفردة صغيرة من هذه الكمية الضئيلة حتى يستطيع كيميائي متخصص في علم البللورات تحليل التركيب الجزيئي بواسطة تشتت الأشعة السينية. ومثلما تخترق الأشعة السينية ذراعا لتكشف عن العظام المكسورة، فإنها تخترق البلورة كذلك لتكشف عن التنظيم الفراغي والهندسي للذرات في *البراسينوليد*. ولقد دهش الكيميائيون لاكتشافهم حلقة سباعية الذرات لم تكن معروفة لهم من قبل في داخل الجزيء، وهو ملمح لا بد وأن يكون أساسيا لوظيفة هذا المركب المفيد. وصنع الكيميائيون التخليقيون باستخدام هذه المعلومات الرئيسية عديدا من المركبات وثيقة

الصلة *ابراسينوليد*، ويقوم العلماء الزراعيون بتقويمها فى عمليات إنتاج البطاطس، وفول الصويا، وخضروات أخرى فى الصوب الزجاجية.

ولقد شمل هذا التقدم المعرفة الكيفية والتفاعل بين متخصصى فسيولوجيا النبات والحشرات، وبين الكيميائيين المتخصصين بالكيمياء العضوية، والكيميائيين المتخصصين بالبلورات من معامل عديدة مختلفة. ولقد أظهر ذلك أن الجهود العقلية لها نفس جودة الحبوب السحرية. ولعلها أكثر، جاك!



٤ ـ ب التعامل مع التعقيد الجزيئى

Dealing with Molecular Complexity

لقد تبين تفصيلا فى الأجزاء السابقة، أن المنتجات الطبيعية مفيدة جدا لمجابهة احتياجات المجتمـع، وتشـمل هذه المواد الكيميائية الطبيعية منظمات نمو النبات، والحشرات، ووسائل للاتصال بين الحشرات، والمبيدات، والمضادات الحيوية، والفيتامينات، والأدوية لأمراض الأوعية القلبية والجهـاز العصبـى المركـزى، والعوامـل المضادة للسرطان. وخلال تطويرنا لهذه المنتجات، تصبـح الكيميـاء علمـا أساسـيا فـى كـل مرحلـة: فلابـد مـن الكشف على المنتجات الطبيعية، وعزلها كيميائيا، والتعرف على تركيبها، وتحضيرها بعد ذلك كبرهـان نهـائى على هذا التركيب. ويوفـر التخليق الكيميـائى أيضـا كميـات كافيـة مـن مـواد طبيعيـة هامـة هنـاك حاجـة إليهـا للاختبار البيولوجى.

ويمكن أن يقوم التخليق الكيميائى أيضا بتجويد ما أمدتنـا بـه الطبيعـة. فـالعديد مـن المنتجـات الطبيعيـة لهـا خواص بيولوجية مفيدة، وأن لم تكن مثالية لاحتياجاتنا. وعلـى سـبيل المثـال، فـإن الثايناميسـين **thienamycin** الطبيعى له خواص مضادة حيوية ممتازة، إلا أن الجزيىء غير ثابت، وبالتالى فهو غير مناسب للاستخدام فـى الدواء الآدمى. ولقد أمدنا بديل كيميائى مخلق بجزيىء ثابت يعطينا أملا كبيرا كعامل لمحاربة أمراض معديـة. ومن ثم فلقد استطاع الكيميائيون التخليقيون تتبع هدى النواتج الطبيعية لتصميم وتخليـق جزيـىء جديـد، بـل لـه خواص بيولوجية وكيميائية أفضل.

وكما تم تأكيده فى مناقشة التقنية الحيوية، فإن فهمنا للجزيئات الكبيرة قد أمدنا ببصيرة جديدة لوظيفتهـا فـى النظم البيولوجيـة. ولقـد جـاءت هـذه الرؤيـة الجديـدة مـن الدراسـات التركيبيـة، والتحويـلات التخليقيـة، والفهـم المتزايد للعلاقة بين التركيب الجزيئى والوظيفة التى يقوم بها الجزيىء، والتقانات الخاصة بالجينة الجزيئية.

التخليق والتخليق الحيوى

Synthesis and Biosynthesis

تمدنا طرق التخليق الحديثة الآن بمدخل لجزيئات ذات تركيبات وتكوينات نوعية كـانت بعيـدة عـن متنـاول يدنا تماما منذ عقدين مضيا. ولقد أصبـح تخليـق جزيئـات مفصلـة حسـب الطلـب مـن الببتيـدات، والأحمـاض النووية ذات الحجم الهائل، وهى جزيئات لها فوائد جمة فى البيولوجيـا الجزيئيـة والتقنيـة الحيويـة أمـرا نمطيـا

[متكررا]. وفى نفس الوقت فإن قدرتنا على فهم العمليات التخليقية للكائنات الدقيقة الحية والتأثير فيها تتزايد بسرعة. ويعتمد كل ذلك على قوتنا الباهرة والمتنامية فى الكيمياء التخليقية والكيمياء التخليقية الحيوية.

تخليق المنتجات الطبيعية

Synthesis of Natural Products

لقد ارتقى تخليق المواد الطبيعية بثبات خلال العقدين الماضيين نحو مستويات جديدة من التراكيب الجزيئية المعقدة. ويواجه الكيميائيون الآن تحديا رئيسيا جديدا فى الكيمياء العضوية ألا وهو تخليق صورة واحدة فقط مرغوبة من زوج الممارنات. ففى الطبيعة تستطيع العديد من الجزيئات البيولوجية أن تأخذ أشكالا هندسية مختلفة ممارنة لبعضها بعضا. ويسمى كل من هذه الأشكال نظيرا مجساميا، وعادة مايكون أحد هذه الأشكال فقط هو المفيد بيولوجيا. وتعطى كل ذرة كربون ذات أربع مجموعات مختلفة مرتبطة بها، أزواجا من صور المرآه [متمارنات]، وتسمى ذرة الكربون هذه ذرة كيرالية أو مركز كيرالى. ويعتبر تخليق بولى الإثير المضاد حيويا مثالا رئيسيا للطريقة التى قابل بها الكيميائيون تحدى النظائر المجسامية. ولعل المونتسين monensin – وهو مركب يتم الحصول عليه من سلالة من البكتيريا تسمى *ستربتومايسس سينامونتسس* *streptomysces cinnamonensis* – هو أحسن مثال معروف من بين مجموعة مكونة مما يقرب من خمسين بولى إثير طبيعى ومضادة حيويا. وتستخدم حاليا ثلاثة متبلمرات إثيرية مضادة حيويا (مونتسين، لازالوسيد lasalocid، وسالينومايسين salinomycin) للسيطرة على الأمراض الطفيلية المعدية فى صناعة الدواجن (كوسيديوسس coccidiosis). ويبلغ حجم السوق الأمريكى للمونتسين خمسين مليون دولار سنويا تقريبا.

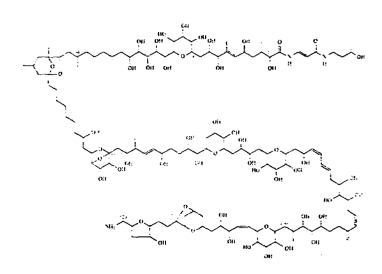
ويمثل المونتسين تحديا هائلا للكيميائى التخليقى: فيوجد ١٧ سبعة عشر مركزا كيراليا (ممارنا) على العمود الفقرى المكون من ستة وعشرين ذرة كربون، ويعنى ذلك أنه يوجد مبدئيا ٢^١٧ أو ١٣١٠٧٢ (مائة وواحد وثلاثون ألفا واثنان وسبعون) نظيرا مجسما مختلفا لهذا المضاد الحيوى. ولذلك فإنه من الضرورى أن يكون لدينا درجة عالية من الانتقائية المجسامية حتى يتحقق تخليق المونتسين.

١٣١٠٧٢ نظيرا مجساميا للمونتسين، هذا هو النظير الفعال

لقد تضمن التخليق الكامل الناجح للمونسين ومشابهاته التركيبية (لازالوسيد lasalocid، سالينومايسين salinomycin، والناراسين narasin) فتوحات هامة. ولم يكن من المؤكد - إلى أن تحققت هذه الإنجازات - أنه يمكن تحقيق تفاعل محكوم المجسامية بطريقة فعالة، فى جزيئات مرنة غير حلقية. ولقد عزز الكيميائيون الآن - فى ضوء هذه النتائج - هذا التوجه إلى تحضير مجموعة أخرى من المضادات الحيوية تعرف بالانساميسينات ansamycins. إلا أن أكثر التقدمات إثارة قد تحققت فى كيمياء *الباليتوكسين* *palytoxin*.

والباليتوكسين مادة سامة عزلت من الشعب البحرية الرخوة من نوع *باليثوا Palythoa*، وهى واحدة من أكثر المواد المعروفة سمية؛ فالحقن الوريدى لمقدار ٠٫٠٢٥ (خمسة وعشرين من الألف) من الميكروجرام فقط فى الأرانب يمكن أن يسبب الوفاة لها. ولقد أدت الفحوص الرائدة بواسطة الكيميائيين العضويين فى اليابان وهاواى إلى اقتراحات للتركيب الكلى للباليتوكسين، ولقد أشارت إلى تفرد تركيبه الهيكلى وحجمه الجزيئى. وحين ركز الكيميائيون التخليقيون أنظارهم على تخليق الباليتوكسين، كانوا بذلك يفتحون صفحة جديدة فى تاريخ الكيمياء العضوية.

ويحتوى هذا الجزيىء المرعب على ١٢٨ (مائة وثماني وعشرين) ذرة كربون، منها أربعة وستين مركزا غير متماثل (كيرالى). وتعطى هذه المراكز - بالمشاركة مع سبع روابط مزدوجة فى الهيكل - للباليتوكسين ما يزيد عن سكس تليونين (٢٫٠٠٠٫٠٠٠٫٠٠٠٫٠٠٠٫٠٠٠٫٠٠٠٫٠٠٠ = ٢ × ٢١٠٫٠ (نظيرا مجسما! ولقد بين التركيب الأساسى الهندسة المجسامية لثلاثة عشر من هذه المراكز، تاركا واحدا وخمسين أخرى لنتعلم منها بعد. وعلى ذلك فلقد كانت الخطوة الأولى نحو التخليق هى تحقيق الكيمياء المجسامية للباليتوكسين.



باليتوكسين

لقد وقفت حواجز عتيدة فى طريق تحديد التركيب المجسم للباليتوكسين. فلم يكن لدى الكيميائيين إلا كميات ضئيلة من المنتج النهائى. وحيث أنه لم يكن متوافرا فى الشكل البلورى، فإن التحليل بالأشعة السينية كان عديم الفائدة. وعلاوة على ذلك فلم يكن تحليل الرنين النووى المغناطيسى حاسما لأن تركيب الباليتوكسين بالغ التعقيد. إلا أن الكيمياء العضوية التخليقية كانت مستعدة للتحدى، بناء على الخبرة المكتسبة من متبلمرات الإثير المضادة حيويا.

وبدأ الباحثون بتفتيت الباليتوكسين بعناية لتكسيره - كيميائيا - إلى أجزاء يمكن التحكم فيها بسهولة أكثر. وكان لابد أن يكون هذا التكسير رقيقا، حتى تحتفظ كل جزئية بالكيمياء المجسامية التى تخصها فى الجزيىء الأصلى، وتم تحضير كل من هذه الأجزاء فى كافة أشكالها المتناظرة بعدئذ لاكتشاف الشكل الذى يطابق هذا الجزء من المركب الطبيعى. وتطلبت العملية تحضير عشرين جزءا تكسيريا مختلفا، كل فى أشكاله العديدة المتناظرة مجساميا والمتباينة حتى يمكن تحديد التركيب الطبيعى. ولقد جذب نجاح هذا المسعى أنظار الكيميائيين العضويين التخليقيين فى كل مكان.

تيروزين

مورفين

حمض أمينوالادبييك

سيستين

فالين

بنسلين

حمض البروبيونيك

ارثرومايسين

النواتج الطبيعية تشير إلى مسالك تخليقية جديدة

التخليق الحيوى للمنتجات الطبيعية

Biosynthesis of Natural Products

لقد لعبت المنتجات الطبيعية لسنوات عديدة دورا مركزيا فى تطوير الكيمياء العضوية، وفى الواقع فإن العديد من العقاقير التى يستخدمها الناس لتخفيف الألم وعلاج الأمراض التى تأتى من الطبيعة ــ تعتبر تأكيدا هائلا على هذا المجال من البحوث. فالمورفين المستخدم لتخفيف الألم، والبنسلين والإرثرومايسين بخواصهما المضادة حيويا، وجدت كلها فى الطبيعة. وأحد الطرق لمباشرة العمل فى الموضوع هو دراسة الطرق التى تكونت بها هذه المركبات الطبيعية فعليا فى الطبيعة. ولقد أصبح ممكنا اختبار هذه المسالك التخليقية الحيوية تجريبيا حديثا فقط، حتى بات العديد منها مفهوما الآن بدرجة معقولة.

لقد كان استخدام النظائر الاستشفافية الشائعة ــ مثل الكربون (^{14}C,^{13}C)، والهيدروجين (^{3}H,^{2}H)، والنيتروجين (^{15}N)، والأكسجين (^{17}O) ــ هو الأداة التجريبية الرئيسية لإجراء الفحوص الحيوية التخليقية. وفى هذه الطريقة، يتم استبدال نظير العنصر بالنظير الطبيعى فى مكان خاص فى الجزيىء المتفاعل. ثم يتم البحث عن هذا النظير بعد إتمام التفاعل باستخدام الطرق الآلية. ويستطيع العلماء بهذه الطريقة أن يرسموا خريطة لمسالك التفاعل. ولم تعد هناك حاجة إلى إجراء التكسيرات الكيميائية الشاملة لتحديد الأماكن التى يوجد بها النظير الاستشفافى، لأن هذه المهمة الشاقة قد تم إحداث ثورة فيها بتطوير الرنين النووى المغناطيسى للنظائر الثابتة، وتوافر أجهزة الرنين النووى المغناطيسى عالية التشتت. ولقد سمحت مثل هذه الطرق للرنين النووى المغناطيسى بتحديد المسارات التخليقية الحيوية التى تؤدى إلى تخليق سموم قوية معينة والتى يتم إنتاجها بواسطة الفطريات والحبوب والمواد الغذائية الأخرى الملوثة. وتشكل هذه السموم ــ مثل مشتقات الأفلاتوكسين aflatoxins والتراى كوثيسين trichothecin تهديدات رئيسية اقتصادية وصحية للعامة.

وتمدنا تقنيات الحمض النووى دنا DNA المدمج بمجموعة أخرى من الأدوات الواعدة الجديدة والقوية لدراسة المسالك التخليقية الحيوية. ويعطى المضادان الحيويان ـ المونِنسين والإرثرومايسين ـ اللذان تمت مناقشتهما سابقا ـ أمثلة ممتازة. وتمثل هاتان المادتان ـ من حيث التركيب والكيمياء المجسامية ـ أكثر المركبات الطبيعية تعقيدا. فنحن نعرف القليل لو تجاوزنا وحدات البنية الأساسية لكل من المضادين الحيوين (المواد البسيطة: اسيتات، بروبيونات، وبيوتيرات) حول تفاصيل المسالك التى تراكبت بها المتبلمرات المؤكسدة لهذه الأحماض الدهنية المتشعبة السلسلة. ولقد جعلت التطورات الحديثة فى فهم وراثة بكتيريا *الاستربتومايسس streptomyces* بالتوازى مع تطوير الطرق الواعدة لتنسيل هذه الكائنات الدقيقة ـ من الممكن أن نميط اللثام بشكل أكبر عن مسالك التخليق الحيوية على المستوى الجينى، وربما التحكم فيه.

التخليق الكيميائى لحمض الخلية النووى دنا

The Chemical Synthesis of DNA

لقد وصف الفصل الثالث ـ والخاص بالتقنية الحيوية كيف تقوم الطبيعة ـ فى المتبلمرات الجزيئية للحمض النووى دنا DNA بتشفير المعلومات المطلوبة لتوليد كائن حى دقيق. وتمدنا السلسلة الهيكلية المتكررة من روابط إستر فوسفات السكر بعمود فقرى ثابت يمكن كتابة رسالة فوقه باستخدام حروف هجائية للأمينات الأربعة: الأدينين adenine، والثايمين thymine، والسيتوزين cytosine، والجوانين guanine. (G,C,T,A) وهذه الأمينات الحلقية ـ الغنية بالنيتروجين ـ مرتبطة كيميائيا بمجموعات السكر فى تتابع يحمل المعلومات. وعلى الرغم من أن هذه الأمينات تسمى "قواعد"، إلا أن كل منها ـ فى الحقيقة ـ يقرن القدرة على تكوين الروابط الهيدروجينية كمانح للإلكترون (قاعدة) بالقدرة على تكوين روابط هيدروجينية تعمل كمتقبل للإلكترون ("مانح للبروتون" أو "حمض"). وتمهد هذه القدرة على الربط الهيدروجينى لآلية التنسيل. ويترابط التركيب اللولبى المزدوج للحمض النووى دنا DNA مع بعضه بعضا بروابط هيدروجينية بين كل "حمض/قاعدة" أمينى للشريط الأول مع "قاعدة/حمض" أمينى متوائم أو متمم على الشريط الثانى. ويمكن عندئذ إنجاز قراءة رسالة جزيىء الحمض النووى دنا DNA ببساطة عن طريق تكوين هذه الروابط الهيدروجينية الضعيفة نسبيا وكسرها بدون مخاطر كسر الروابط الأقوى (للسكر ـ فوسفات) فى الشريط الصفائحى.

	حمض (مانح البروتون)	القاعدة (مانح الالكترون)	طاقة الرابطة ك سعر/مول
$H-O-H\cdots O(H)H$	مـاء	مـاء	٥٠
$(C_2H_5)_2N-H\cdots O(C_2H_5)_2$	ثنائى ايثيل الأمين	ثنائى اثيل الاثير	٢٣
$CH_3-C(=O)-N(CH_3)-H\cdots O=C(CH_3)-N(H)CH_3$	استيامبد المثيل	استيامبد المثيل	٣٦

الروابط الهيدروجينية ـ ضعيفة ولكنها هامة.

لقد تطلب التخليق الكيميائى الأول للجينات ـ منذ خمسة عشر عاما تقريبا ـ سنوات من العمل للعديد من الأشخاص. إلا أن التقدم المشهود (والمستمر) منذ ذلك الوقت يسمح الآن بتحضير جينة بحجم مماثل [للجينات

الأولى] بواسطة باحث واحد فى أسبوعين. ولقد أجريت تخليقات متنوعة لجينة الإنسولين فى معامل صناعية، كما أجريت تخليقات تستحق الانتباه للجينة الخاصة بالانترفيرون فى المملكة المتحدة. وتظهر كل من هذه النواتج أملا فى الحصول على قيمة طبية وتجارية رئيسية. ولقد تم تصميم التخليق الحديث للجينة لإنزيم الريبونيوكلياز ribonuclease ليسمح بإجراء تحويرات تالية للجينة، حتى يصبح من الممكن تغيير الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذا البروتين عن عمد.

ومازالت هناك حاجة إلى تطور أكثر، فالنواتج من خطوات تخليق الحمض النووى دنا DNA المفردة مازالت قليلة جدا لدرجة لا تسمح بالتحضير الروتينى لجزيئات طويلة من الحمض النووى دنا DNA. ويمكن باستخدام أحدث ما تم التوصل إليه من الطرق الفنية الآن تحضير أجزاء من الجينات يزيد طولها عن سلسلة مكونة من مائة زوج من القواعد، إلا أننا مازلنا نود أن نتعامل مع أجزاء أطول عشر مرات أو أطول مائة مرة. والتكلفة التجارية لتحضير جزيئات الحمض النووى دنا DNA طبقا لطلب المستهلك آخذة فى الانخفاض، إلا أنها مازالت تفوق مائتى دولار لكل نيوكليوتيد. وتسمى هذه المتبلمرات النيكليوتيدية المخلقة ذات الطول المحدود *أوليجونيكليوتيدات oligonucleotides* (من الكلمة اللاتينية أوليجوس oligos وهى تعنى عدد قليل). ولقد بدأت الأجهزة التجارية بالكاد فى تخليق الحمض النووى دنا DNA لسد الاحتياجات المطلوبة من حيث التحمل والوثوق بها.

وفى نفس الوقت، هناك مشاعر إثارة عظيمة حول الأمثلة التى بدأت فى الظهور. فلقد تم استخدام الاوليجونيكليوتيدات المخلقة لتنسيل بروتينات قيمة طبيا، مثل عامل ٨ (جزء من الدم يستخدم لعلاج الهيموفيليا hemophilia: نزف الدم الوراثى(وكذلك البروتينات الهامة تجاريا مثل الرينين renin (المستخدم فى تصنيع الجبن). وسوف يرى العقد التالى جهودا مستمرة لتحوير تركيب الإنزيمات حتى تصبح أكثر فائدة فى الصناعة، وتبديل تركيب البروتينات والببتيدات لصنع عقاقير جديدة، ولكشف معارف جديدة متعلقة بالتنظيم الجينى والأمراض الآدمية.

تراكيب الجزيئات الكبيرة

Structures of Macromolecules

تمثل تراكيب الجزيئات العملاقة للنظم الحية ـ البروتينات والأحماض النووية ـ تحديات تماثل تماما ما تم التعرض له فى حالة المنتجات الطبيعية الأصغر. ولابد أن نعرف فى البداية أى الذرات مرتبطة ببعضها بعضا حتى يمكن وصف التركيب الجزيئى التساهمى. ويجب أن نعرف بعدئذ كيفية توجيه سلاسل هذه المتبلمرات الكبيرة فى الفراغ، لأن الخواص البيولوجية للبروتينات والأحماض النووية متصلة بشكل حميم

بتراكيبها الثلاثية الأبعاد. وينطبق ذلك بشكل خاص على البروتينات التى تم وصف المدى المدهش لوظائفها البيولوجية فى الفصل الثالث ـ و. وفيما يلى بعض الخصائص للبروتينات التى تجعلها فعالة فى مجالات تتراوح من هضم الغذاء إلى توصيل الأكسجين فى الدم، ومن انقباض العضلات إلى حماية الأجسام الحيوية من الفيروسات والبكتيريا. وتحدد هذه الخصائص بعضا من الجبهات البيولوجية التى سوف تلعب فيها الكيمياء دورا مركزيا.

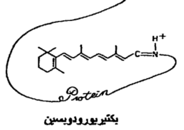
"البروتينات لها أشكال متراكبة ثلاثية الأبعاد تتصل [تحدد ؟] بالوظائف البيولوجية.

لقد أظهر البحث الكيميائى فى العقدين الماضيين أن البروتينات لها أشكال ثلاثية الأبعاد بالغة الدقة، وأن هذه الأشكال متصلة بشكل حساس بالوظائف البيولوجية الخاصة لكل بروتين. وتتخذ سلسلة البروتين المكونة من مئات الأحماض الأمينية المتشابكة بناء هندسيا ثلاثى الأبعاد يسمى الهيئة [البنيوية] conformation الذى يتم تحديده بالتتابع الخاص للأحماض الأمينية المكونة له. وعلى سبيل المثال فإن الكلاجن collagen ـ البروتين الذى يعطى القوة للجلد والعظام ـ له شكل قضيب. والأجسام المضادة هى جزيئات مشكلة على هيئة حرف Y وبها تجاويف تميز المواد الغريبة، وتبدأ تفاعلات لاحقة مناسبة للتخلص الكفء منها. ولقد أعطت دراسات الأشعة السينية البلورية معلومات قيمة عن بنائها الهندسى. وتوجد بالإنزيمات صدوع تسمى "المناطق النشطة" تقوم بإجتذاب المتفاعلات معا بما يسمح بتكوين روابط كيميائية جديدة بينها. وبالتالى فإن البروتينات لها هيئات بنيوية محددة تقع فى صميم وظائفها البيولوجية. ولقد حدثت تطورات رئيسية فى رؤية هذه الهيئات البنيوية باستخدام الأشعة السينية، وأشعة النيترونات، والإلكترونات، وباستخدام مجسات أخرى تمكننا من أن "نرى" البروتينات مكبرة بما يزيد عن مليون مرة. وتوضح لنا هذه الهيئات البنيوية للبروتين كيف يتم إنجاز الوظائف البيولوجية.

ونحتاج لمعرفة المزيد عن كيفية تمييز البروتينات لأماكن معينة على الحمض النووى دنا DNA، وكيف تؤثر فيها. وبالإضافة إلى ذلك فإننا نريد أن نعلم كيف تتداخل الببتيدات مع البروتينات المتقبلة لتنتج تغيرات فسيولوجية فى الكائنات الحية الدقيقة. فعلى سبيل المثال، فإن الجسم ينتج سلسلة من الببتيدات تسمى الإندورفينات endorphins، وهى مركبات لها تأثير مزيل للألم ومهدىء. وسوف يشكل فهم كيفية ارتباط هذه الببتيدات مع البروتينات على أسطح الخلايا، وصلتها بإحداث تغيرات كبيرة فى الحالة النفسية والوعى ـ خطوة نحو كشف غموض وظائف العقل.

البروتينات لها دينامية [ديناميكية] شديدة

لقد أظهرت الدراسات الكيميائية فى العقد الماضى أيضا أن البروتينات جزيئات شديدة الديناميكية [متميزة بالفاعلية المستمرة]، وتغير البروتينات أشكالها بينما تؤدى وظائفها. فعلى سبيل المثال، يغير الضوء الهيئة البنيوية للرودوبسين - وهو بروتين يوجد فى القرنية - كخطوة أولى فى عملية الرؤية. ويحدث هذه التغير التركيبى فى أقل من جزء من بليون جزء من الثانية. ويمكن الآن الإحساس بمثل هذه التغيرات السريعة فى جزيئات البروتين باستخدام أجهزة الليزر النبضية. وهناك طريق آخر مفيد فى تحليل ديناميكية البروتينات يتطلب تبريد البروتين إلى درجات حرارة منخفضة جدا حتى يتم إبطاء الخطوات المفردة فى طريقة عملها بما يسمح بدراسة أكثر تؤدة.



بكتيريورودوبسين

تشكل البروتينات مقاطع تركيبية وميكانيكية متكررة

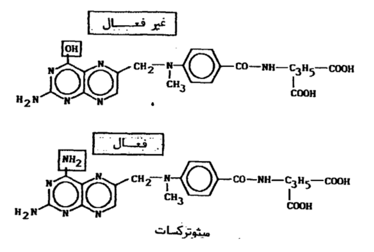
تحتوى الخلايا - حتى أبسطها على ما يزيد عن خمسة آلاف نوع من البروتينات. إلا أننا نجد أن المقاطع التركيبية والميكانيكية التى نراها فى أحد البروتينات تتكرر بشكل شائع فى غيرها. فيوجد - على سبيل المثال - علاقة قريبة بين إنزيمات الثرومبين thrombin (لتجلط الدم) والكايموتربسين chymotrypsin (للهضم). وبالإضافة إلى ذلك فلقد بقيت تراكيب بروتينات عديدة بدون تغيير خلال فترات تطور طويلة. وعلى سبيل المثال هناك فارق قليل إلى حد مثير للدهشة بين هيموجلوبين الدم فى الإنسان وفى الفتران. وتعمل الإنزيمات فى الكائنات الدقيقة المعقدة بنفس الطريقة التى تعمل بها تقريبا فى الكائنات البسيطة. ويتم استخدام تلك المعارف الآن لكشف آليات الأمراض، وابتكار اختبارات تشخيصية جديدة، وتطوير عقاقير واستراتيجيات علاجية لم يسبق لها مثيل.

دراسات تركيبية على مركبات الداى هيدروفولات ريداكتاز ومثبطاتها

Structural Studies on Dihydrofolate Reductases and Their Inhibitors

داى هيدروفولات ريدكتاز (DHFR) هو إنزيم يوجد فى كل الكائنات الحية، بداية من البكتيريا وحتى الثدييات. ويعمل هذا الإنزيم DHFR على الداى هيدروفولات وهى مركب أساسى فى الكيمياء المتراكبة لتخليق الحمض النووى دنا DNA فى الخلايا.

ولقد لوحظ ـ منذ زمن مضى ـ أن التغذية بحمض الفوليك ـ مصدر الداى هيدروفولات ـ قد شجع فعليا على نمو الأورام الموجودة فى حيوانات التجارب. ويتطلب وجود الخلايا السريعة الانقسام ـ مثل تلك التى توجد فى الأورام ـ تخليقا سريعا بنفس القدر للحمض النووى دنا DNA، وبالتالى الحصول على إمدادات كبيرة من مركبات مثل الداى هيدروفولات. ولقد ركز الباحثون على تحضير واختبار مشابهات كيميائية لحمض الفوليك على أمل إيجاد معوق قد يوقف أو يعكس هذا التأثير: "مضاد الفولات". ولقد أتت ثمار هذا الأسلوب أكلها فى اكتشاف الأمينوبترين aminopterin وفيما بعد الميثوتركسات .methotrexate والمدهش أن الفارق الرئيسى بين هذه المركبات والفولات نفسها هو ببساطة استبدال مجموعة ٤ ـ هيدروكسى فى الفولات بمجموعة ٤ ـ أمينو.



تثبيط تكوين الأورام ـ تغييرات قليلة قد تعنى الكثير

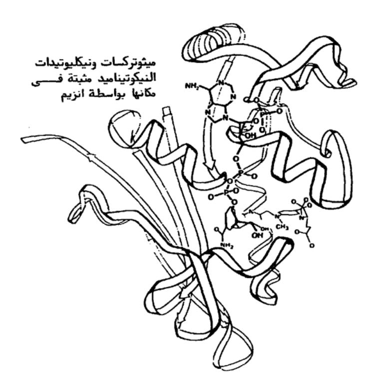
وبعد ذلك، فلقد تم تحديد أن الميثوتركسات يعمل بتثبيط إنزيم داى هيدروفولات ريدكتاز .DHFR وفى الحقيقة فإن إنزيم الداى هيدروفولات ريدكتاز DHFR يربط الميثوتركسات بقوة لدرجة أن هذا التثبيط لا يمكن عكسه أساسا. ويقلل ذلك من نمو الورم عن طريق مقاطعة عمل إنزيم داى هيدروفولات ريدكتاز DHFR ومن ثم التدخل فى تخليق الحمض النووى دنا DNA وانقسام الخلية. ويستخدم الميثوتركسات اليوم بشكل واسع

النطاق وفعال اكلينيكيا لعلاج سرطان الدم فى مرحلة الطفولة، وسرطان المشيمة، وسرطان العظام، ومرض هودجكن Hodgkin [ورم فى الغدد الليمفاوية].

وفى نفس الوقت، فإن هناك أعدادا كبيرة من مشابهات أخرى عديدة لحمض الفوليك - وإن لم تكن قريبة بنفس الدرجة - قد تم تخليقها واختبارها، بما فيها مركبات ٤،٢ داى أمينو بيريميدين 2,4 diaminopyrimidines المستبدلة. ولقد أدى هذا البرنامج إلى اكتشاف عميل مفيد ضد البكتيريا من بين عملاء آخرين يسمى التراى ميثوبريم Trimethoprim، وآخر فعال ضد البروتوزوا protozoa، البريميثامين premithamine. وتعمل جميع هذه المضادات للفولات عن طريق تثبيط إنزيم داى هيدروفولات ريدكتاز DHFR. وفى بعض الأحيان فهى عالية الانتقائية من حيث نوعية الكائنات الدقيقة التى تؤثر فيها. فالتراى ميثوبريم - على سبيل المثال - له قابلية للارتباط مع إنزيم داى هيدروفولات ريدكتاز DHFR لبكتيريا *إى كولاى E.coli (Escherichia coli)* تزداد مائة ألف مرة عن قابليتها للارتباط بإنزيم داى هيدروفولات ريدكتاز DHFR فى الفقاريات. وهذه الحقيقة تجعل التراى ميثوبريم آمن للاستخدام كمضاد حيوى حيث أنه يفضل الإنزيم البكتيرى بشدة. ومنذ عقد مضى، بدأت دراسة العديد من إنزيمات داى هيدروفولات ريدكتاز DHFRs بواسطة طرق الأشعة السينية البلورية لتحديد أسس التركيب الجزيئى المتصلة بنشاطها، ولتشير إلى الطريق نحو تصميم الدواء بناء على منهج منطقى قائم على تركيب الجزيئات.

ولقد بدأ هذا المسلك للدراسات البلورية بالأشعة السينية يؤتى ثماره. فلقد تم - حتى الآن - تحديد تراكيب إنزيمات داى هيدروفولات ريدكتاز DHFRs من ثلاث فصائل واسعة الاختلاف، وهى بالتحديد نوعى البكتيريا *إى. كولاى E.coli ول. كازى، L.casei (Lactobacillus casei)*، والدجاج (ممثلا للفقاريات). وبالإضافة إلى ذلك، تم اختبار هذه التراكيب الإنزيمية بالشكل الذى تظهر به حين ترتبط بها جزيئات متعددة.

والملمح المثير للدهشة، الذى تمت رؤيته عند مقارنة جزيئات إنزيم داى هيدروفولات ريدكتاز DHFR فى الكائنات العضوية الدقيقة، هو التشابه القريب فى طياتها الكلية. ومن الواضح، أن التركيب الجزيئى العام للإنزيم قد تم الحفاظ عليه بشدة خلال ملايين السنين من التطور، على الرغم من أن خمسة وعشرين فى المائة فقط من تتابع الحمض الأمينى قد بقى بدون تغيير (بينما بقيت ثمانين فى المائة من تتابعات الأحماض الأمينية فى الفقاريات بدون تغيير).



الدراسات البلورية بالأشعة السينية تستطيع كشف التراكيب الجزيئية المعقدة.

ويعطى إنزيم داى هيدروفولات ريدكتاز DHFR نموذجا ممتازا لدراسة كيف تثير الإنزيمات المتشابهة نيكليوتيدات النيكوتيناميد، NADPH, NADH، غير الفعالة نوعا. ولقد أدرك الكيميائيون الحيويون الذين درسوا مسالك التمثيل الغذائى ـ لزمن طويل ـ أن نيكليوتيدات النيكوتيناميد تعمل كوسيط صالح لكافة أنواع الأكسدة والاختزال، وتمهد طريقا لتبادل الإلكترونات فى التفاعلات البيولوجية. ونجد الآن أن جوانب الكيمياء المجسامية لوضع هذه النيكليوتيدات فى إنزيم داى هيدروفولات ريدكتاز DHFR تسهل إنتقال الهيدريد خلال الروابط الهيدروجينية.

جبهات فى كيمياء المواد الجينية [الوراثية]

Frontiers in the Chemistry of Genetic Materials

فى الكائنات الراقية ـ بما فيها الإنسان ـ تقدر نسبة النيكليوتيد التى تضع الشفرة فعلا لتتابع الأحماض الأمينية فى البروتينات، فى شريط من الحمض النووى دنا DNA، بحوالى خمسة فى المائة (٥٪) فقط. فما هو الدور الذى تقوم به نسبة الخمسة والتسعين فى المائة (٩٥٪) الباقية؟ لقد اكتشف حديثا أن نوعا آخر من المعلومات يتم تشفيره فى تتابع نيكليوتيدات الحمض النووى دنا .DNA وعلى مايبدو يتم تخزين معلومات

تتعلق بالهيئات البنيوية أو الأشكال المختلفة التى يستطيع الحمض النووى دنا DNA أن يأخذها فى هذا التتابع أيضا.

ولكن كيف يتم إحداث هذه التغيرات فى الهيئة التركيبية؟ إنها تحدث حول روابط أحادية حيث يمكن حدوث حركات دورانية حرة نسبيا. وتسبب هذه الدورانات فى التراكيب الحلقية تجعد الحلقة أو تغضنها إلى أشكال غير مسطحة (هيئات بنيوية غير مستوية). وعادة مايوجد حاجز من الطاقة بين التركيبين (أو الثلاثة) المسترخية - وتسمى المتهايئات [الهيئات البنيوية المتناظرة] conformers - من حيث الطاقة التى تنتج من مثل هذا الدوران. إلا أن هذه الحواجز قد تكون صغيرة بحيث يصبح التحول بين هذه التراكيب سهلا نسبيا فى درجة حرارة الغرفة. وفى تناقض حاد للنظائر المجسامية لجزيىء، فإنه يمكن تحديد الهيئة البنيوية له من خلال تداخلات ثانوية، وهى قد تتغير استجابة لبيئتها المحيطه، ويمكن أن يتواجد متهايئان أو أكثر فى نفس الوقت فى حالة اتزان ديناميكى.



لقد تم اكتشاف العديد من الخصائص للهيئات البنيوية للأحماض النووية. فعلى سبيل المثال، يؤدى تجعد حلقة الفيورانوز furanose - الشائع فى كل من الحمض النووى دنا DNA والحمض النووى رنا - RNA إلى مرونة فى أعمدتها الفقارية. ويوجد الفيورانوز - وهو سكر حلقى، خماسى الكربون، فى العمود الفقرى للأحماض النووية. ويمكن افتراض عدد من الهيئات البنيوية المختلفة باستخدام هذه الحلقة، إلا أن أكثرها ظهورا تسمى الهيئة الداخلية C2'*endo*. وتعتبر هذه الهيئة البنيوية مميزة لنيكليوتيدات الحمض النووى دنا DNA، بينما وجد تركيب آخر - الهيئة البنيوية الداخلية C3'*endo* - بكثرة فى نيكليوتيدات الحمض النووى رنا RNA. ولابد أن نعلم المزيد عن حواجز الطاقة بين هاتين الهيئتين البنيويتين. ومن المعتقد الآن أن حواجز الطاقة الفاصلة لهيئتين بنيويتين مختلفتين هى أقل للنيكليوتيدات منقوصة الأكسجين عنها للريبونيوكليوتيدات. ولقد وجد فى التركيب ثلاثى الأبعاد للحمض النووى رنا RNA المتحول الموجود فى الخميرة — والذى يوجد له ستة وسبعون نيكليوتيدا — إن أغلبيتها تتخذ الهيئة البنيوية C3'*endo*. ولذلك تأثير مهم فى الفاصل بين مجموعات فوسفات محددة. فلقد وجد أن مسافة الفوسفات - الفوسفات قريبة من ٧ر٦ أنجستروما فى الهيئة البنيوية C2'*endo* بينما هى أقل من ٦ر٥ أنجستروما فى الهيئة البنيوية C3'*endo*. وعلى ذلك، فإن التغيرات فى مجعد السكر تجعل العمود الفقرى البولى نيكليوتيدى مرنا، ولذلك فإنه يستطيع أن يتخذ أشكالا بنيوية

مختلفة. ونحتاج أن نعرف هذه الهيئات البنيوية بمزيد من الدقة، ومدى سهولة تبادلها لمواقعها، وكيفية تأثيرها في الوظائف البيولوجية.

Syn POSITION OF GUANINE

DEOXYGUANOSINE AS IN Z-DNA

C3'

C3' endo Sugar Pucker

Anti POSITION OF GUANINE

DEOXYGUANOSINE AS IN B-DNA

C2'

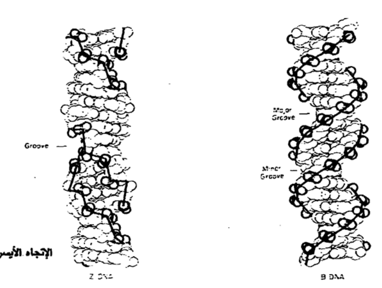
C2' endo Sugar Pucker

الاختلافات البسيطة تهم

لقد عرف لمدة ثلاثين عاما تقريبا أن حمض الخلية النووى دنا DNA يأخذ هيئتين بنيويتين مختلفتين يمينيتين B-DNA, A-DNA ولقد سميتا يمينتان لأن حلزون الحمض النووى دنا DNA يلتف إلى اليمين. والهيئة البنيوية A هى التى تأخذ فيها جميع النيكليوتيدات منقوصة الأكسجين الشكل *C3'endo*، بينما تكون جميع النيكليوتيدات فى B-DNA لها الشكل التوافقى الداخلى *C2'endo*. إلا أن هذا التصنيف البسيط إلى هيئتين تركيبيتين يمينيتين ممكنتين قد تغير الآن بشدة نتيجة لتحاليل التشتت من بلورة أحادية. وللدهشة، فلقد كشفت بعض هذه التحاليل عن وجود هيئات *C3'endo* و *C2'endo* تبادلية مع وجود مسافات متبادلة بين الفوسفاتات.

وأدى ذلك إلى اكتشاف هيئات بنيوية للأحماض النووية دنا DNA متوافقة فى المختبر متجهة يسارا. كما تم ربط البولى نيكليوتيدات معا بشكل مقصود بحيث يحدث تبادل قواعد البيورين purine، وقواعد البيريميدين pyrimidine مع بعضها بعضا. ويتخذ مثل هذا الجزيىء هيئة بنيوية يأخذ فيها البيورين الهيئة *C3'endo* بينما تأخذ البريميدينات هيئة *C2'endo*. ويسمى هذا التركيب الحمض النووى دنا Z-DNA حيث يلتوى إلى اليسار ويظهر شكلا ثلاثيا غير منتظم.

تعتبر النظرة الشاملة للأحماض النووية ـ حاليا ـ أنها ذات هيئات بنيوية نشطة. ويعتقد الآن أيضا احتمال أن تكون الهيئة البنيوية للحمض النووى دنا B-DNA المتجه يمينا ـ والمعروف جيدا ـ فى حالة اتزان مع عدد من التراكيب الأخرى، بما فيها Z-DNA المتجه يسارا. وسوف يكون التركيز لكثير من البحوث الكيمياتية والبيولوجية على طبيعة هذه التغيرات فى الهيئة البنيوية. ونحتاج إلى مزيد من المعرفة عن كيفية تأثر هذه التغيرات فى الهيئة البنيوية بظروفها المحيطة، أو بالتحويرات فى الجزيىء، أو بالتغيرات فى تتابع النيكليوتيدات.



لاتدور الطبيعة دائما على منوال واحد

التركيب والوظيفة فى الكيمياء الحيوية

Structure and Function in Biochemistry

يحدد التركيب الخواص، وتحدد الخواص الوظيفة، ولذلك فإن الجزيئات ـ من أبسطها مثل الكحول الإثيلى، إلى جزيئات البروتين المتقنة ذات المعمار المتنوع ـ يكون تركيبها محكم الصلة بوظائفها كأدوية، أومضادات أجسام، أوحفازات حيوية (بيولوجية)، أوهرمونات، أووسائط ناقلة، أومتقبلات سطح الخلية، أوعناصر تركيبية، أو عضلات تحول الطاقة الكيميائية إلى شغل.

والسؤال الرئيسى الذى نود الإجابة عليه، هو كيف يمكن لتركيب البروتين أن يحدد وظيفته؟ وأحد السبل لدراسة ذلك هو توليد تباينات تركيبية عديدة للبروتين بأسلوب محكم بتغيير التتابع لأحماضه الأمينية بدقة. ويمكن بهذه الطريقة ضبط التركيب ثلاثى الأبعاد الدقيق للبروتين للسماح بتحليل منطقى لعلاقة التركيب بالوظيفة.

ولدينا اليوم طرق تسمح لنا بتحقيق هذه الغاية، فلقد علمتنا البيولوجيا الجزيئية الحديثة كيف نضع أى جزء ـ تقريبا ـ من الحمض النووى دنا DNA فى كائن عضوى دقيق، ونجعله بذلك يخلق البروتين الذى يقوم هذا الحمض النووى دنا DNA بتشفيره. ولقد مكنتنا الكيمياء العضوية الحديثة ـ فى نفس الوقت ـ من تخليق تتابعات من النيكليوتيدات، التى تكون أجزاءا من الجينات بسرعة وسهولة. ويمكن استخدام هذه الأجزاء من الجينات

إذن لتغير التتابع المطلوب للقواعد فى الجينة للبروتين الأصلى. وعلى ذلك، يمكن إنتاج بروتين معدل له تتابع مغاير من الأحماض الأمينية، كما يمكن الحصول على تراكيب ووظائف لم تكن متاحة أبدا من قبل.

ويطلق على هذه الطريقة لخلق تغيرات أحيائية محددة من البروتينات الطبيعية ـ رسميا ـ *"التغيرات الأحيائية الموجهة نحو الأوليجونيوكليوتيدات"* (*Oligonucleotide directed mutagenesis*)، ويمكن أن تؤدى هذه الطريقة إلى الحصول على بروتينات بأى تركيب نرغبه. وبالإضافة إلى ذلك، فبمجرد تحضير جزيء مفرد من الجينة لهذا البروتين، يمكن إنتاج البروتين نفسه بعد ذلك إلى الأبد فى كائنات دقيقة وبأى كميات نرغبها.

وتركز هذه الطرق على خلق البروتين المطفر بتتابع حمض أمينى محدد من قبل. وهذه الطرق مفيدة لمعرفة خواص البروتين الذى تغير بشكل محدد، ووظائفه. وهناك طريق بديل لتحقيق ذلك، وهو خلق عدد كبير من البدائل التركيبية المتنوعة، ونقرر أيها أظهرت الخواص المطلوبة، ثم نرجع ثانية ونحدد التراكيب لهذه البروتينات المرغوبة. ويمكن إحداث هذا التغيير الإحيائى العشوائى فى أى مكان فى الجينة محل الاهتمام، أو تحديده فى نطاق محدد من الجينة، حتى يمكن التحكم بشكل أحسن فى الخواص المحتملة للبروتين.

ويمكن فى الوقت الحالى تحضير الأوليجونيكليوتيدات بعائد يصل إلى ثمانية وتسعين فى المائة، بمعدل قاعدة واحدة كل خمس دقائق. وتستطيع التحسينات هنا أن تجعل التخليق السريع لجينات بأكملها (بدلا من مجرد تحضير الأوليجونيكليوتيدات) عملية روتينية، وبالتالى فإنها تعجل بشدة بخلق بروتينات جديدة.

ويمكن التنبؤ بتحسينات هائلة فى الطرق الكيميائية، والكيميوحيوية، لتحديد تتابع القواعد فى تتابع الأحماض النووية والأحماض الأمينية فى البروتينات. ويمكن حاليا لجهاز آلى يسمى "محدد التتابع فى الطور الغازى" أن يحدد بشكل موثوق به ستين حمضا أمينيا متتاليا (تسمى وحدات) من الطرف الأمينى للبروتين. وقد يسمح استخدام مطياف الكتلة الترادفى ـ أو أى طرق مبتكرة أخرى ـ بتحديد التتابع الكامل لبروتين به عدة مئات من الوحدات بطرق آلية.

تركيب الجينة وتفصيل الحمض النووى رنا

Gene Structure and RNA Splicing

لقد أفرز تضافر عدد من التطورات الحديثة رؤية باهرة فى تركيب الجينة فى الإنسان وكائنات أخرى معقدة. وتشمل هذه التطورات القدرة على تجميع الأحماض النووية دنا DNAs من كائنات مختلفة، والقدرة على اكتشاف أى من الأجزاء الخاصة بالحمض النووى دنا DNA هى التى تقوم بتكوين شفره بروتينات معينة

والعمل على عزلها، والقدرة على تحديد تتابع النيكليوتيد لأجزاء طويلة من الحمض النووى دنا DNA. ولقد أثارت هذه المعارف الجديدة أسئلة عديدة، وفتحت مجالات جديدة للبحوث.

ويماثل العثور على ذلك الجزء من الحمض النووى دنا DNA الذى يحتوى على جينة مفردة من المادة الجينية الكلية فى خلية آدمية، العثور على إبرة وهمية فى كومة قش. وتكون التتابعات التى تحدد جينة واحدة بذاتها نحو جزء من مليون من المادة الجينية الكلية. ولقد كان الحل لهذه المشكلة هو استخدام طرق الأحماض النووية دنا DNA المدمجة لتوزيع أجزاء من حمض نووى دنا DNA آدمى فى ما يزيد عن مليون بكتيريا سريعة الانقسام، ثم يتم تنمية كل من هذه البكتيريا على حدة بعد ذلك لتعطى مزرعة بأكملها من نتاج هذه البكتيريا المفردة. ويتم بعد ذلك تحديد مزرعة البكتيريا التى تحوى الجينة محل الاهتمام بواسطة بعض الطرق التشخيصية، التى تبحث عن وظيفة الجينة المرغوبة. وتنتج كل مزرعة بكتيرية سريعة النمو بلايينا من النسخ المتماثلة من كل جينة، التى يمكن عندئذ عزلها كمادة كيميائية نقية. وتسمى هذه العملية تنسيل cloning. ولقد تم تنقية أجزاء من الحمض النووى دنا DNA لما يزيد كثيرا عن مائة جينة آدمية حتى الآن بهذه الطريقة. كما تم عزل عدد مشابه من الجينات من قليل من الفصائل الفقارية الأخرى، مثل الفأر. وتم عزل عدد أكبر من الجينات من كائنات أبسط مثل الخميرة.

والجلوبين Globin بروتين وجد فى مكونات الدم؛ الهيموجلوبين. ويتم قطع تتابع الحمض النووى دنا DNA الذى يكون شفرة بروتين الجلوبين فى أماكن بتتابعات لا تسبب تكوين شفرة للبروتين. وهذا هو الحال للجينات فى الخلايا الإيوكاريوتية eukaryotic (الخلايا حقيقية النواة)، ويتم مقاطعة مجال التشفير بإمتداد واحد أو أكثر من الحمض النووى دنا DNA عديم الشفرة – يسمى التتابعات الفاصلة أو *الإنترونات* *introns*. ولقد سميت الإنترونات أيضا "الشفرات عديمة الفائدة" إلا أنه قد تم الاكتشاف بأنه قد يكون لها وظائف عديدة هامة. فلقد وجدت *الإنترونات* فى معظم الجينات التى تكون شفرة رسول الحمض النووى رنا RNA، ووجدت كذلك فى بعض الجينات التى تصيغ شفرة ناقل الحمض النووى رنا RNA، والحمض النووى رنا RNA الريبوسومى. وفى كل الأحوال التى تمت دراستها، فلقد تم نسخ الإنترونات [الفاصلات] مع تتابعات الشفرة المجاورة كجزء من بادىء كبيرللحمض النووى رنا RNA. ويتم بعد ذلك إزالة الإنترونات [الفاصلات] بواسطة عملية تقسيم تسمى تفصيل [فصل وإعادة توصيل] الحمض النووى رنا RNA، التى تنتج جزيىء حمض نووى رنا RNA فعال له مجال تشفير مستمر. ويوجد على سبيل المثال إنترونان [فاصلان] فى جينة الجلوبين الآدمى. وبعد إزالتهما، فإن رسول الحمض النووى رنا RNA يتم نقله من النواة إلى السيتوبلازم لترجمته إلى بروتين الجلوبين.





مباعدات الفواصل، يتم إزالتها لتعطى مراسل الحمض النووى "رنا RNA"

إن ظاهرة تفصيل الحمض النووى رنا RNA شائعة فى الخلايا التى توجد بها نواة، *"الايوكاريوتات eukaryotes"* [حقيقية النواة]، إلا أنه من المعتقد أنها لاتحدث فى خلايا بدون أنوية واضحة تماما: *بروكاريوتات prokaryotes* [أولية النواة]. وهذه هى الخطوة الوحيدة الرئيسية فى تعبير الجينة التى تختلف فيها الايوكاريوتات والبروكاريوتات بشكل محسوس. ومن أجل ذلك فإنه من المثير أن نختبر مجرد كيف ينظم الحمض النووى رنا RNA تعبير الجينات ويؤثر فيها. بالإضافة إلى ذلك، فقد تم فحص احتمالية أن تكون الإنترونات [الفواصل] فى الشفرة الوراثية هى المسئولة عن تطور الجينات الإيوكاريوتية.

وسوف يكون تأثير البحوث المستقبلية فى تركيب الجينة، وتعبير الجينة، مفيدا جدا للمجتمع. فالعديد من الأمراض الآدمية هى نتيجة لعيوب فى تعبير الجينات. وقد تؤدى المعلومات حول طبيعة التغيرات الوراثية فى خلايا السرطان إلى سبل جديدة لعلاج السرطان بالعقاقير. كما أن عملية التقدم فى السن مازالت غير مفهومة بقدر كبير، ومن الممكن أن يتم التحكم فى بعض الجوانب التدميرية المكونة لهذه الظاهرة عن طريق فاعلية بعض نواتج الجينات القليلة، وربما يؤدى تحديد الوظائف لهذه الجينات لعلاج محسن للمرضى المتقدمين فى السن.

Chemical & Engineering News

"Experts Probe Issues, Chemistry of Light-Activated Pesticides" by R.L. Rawls, (C.& E.N. staff), vol. 64, pp. 21-24, Sept. 22, 1986.

"Anticancer Drug Cisplatin's Mode of Action Becomes Clearer" by R. Dagani (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 20-21, Dec. 16, 1985.

"Electrochemical Techniques Benefit Bioanalysis" (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 32-33, Jan. 14, 1985.

"Penn Chemists Synthesize Complex Natural Antibiotics" by R. Dagani (C.&E.N. staff), vol. 62, pp. 17-19, Oct. 15, 1984.

"Potentiometric Electrode Aims to Measure Antibody Levels" by R. Rawls (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 32-33, Apr. 2, 1984.

Science

"Long Range Electron Transfer in Heme Proteins" by S.L. Mayo, W.R. Ellis, R.J. Crutchley, and H.B. Gray, vol. 233, pp. 948-952, Aug. 29, 1986.

"Transformation Growth Factor—Biological Function and Chemical Structure" by M.B. Sporn, A.B. Roberts, L.M. Wakefied, and R.K. Assoian, vol. 233, pp. 632-634, Aug. 8, 1986.

"The Intervening Sequence RNA of *Tetrahymena* is an Enzyme" by A.G. Zang and T.R. Cech, vol. 231, pp. 470-475, Jan. 31, 1986.

Chem Matters

"Natural Dyes" pp. 4-8, December 1986.

"Autumn Leaves" pp. 7-10, October 1986.

"Lipstick" pp. 8-11, December 1985.

شـــيىء مقابل لا شيىء

Something for Nothing

كان جدى يقول "لاتوجد وجبه غذاء بدون مقابل"، وكانت هذه طريقته فى قول أنك لن تستطيع أبدا الحصول على شيىء مقابل لا شيىء. إلا أننا الآن - ياجدى - لسنا متأكدين تماما! فإن الاكتشافات الحديثة للمواد فائقة الموصلية فى درجات الحرارة العالية جعلت كل شخص يتحدث عن رؤى مدهشة - مثل قطارات تركب على الهواء، وطاقة كهربية تنتقل من نيفادا إلى ألاسكا بدون أى فقد فى الطريق.

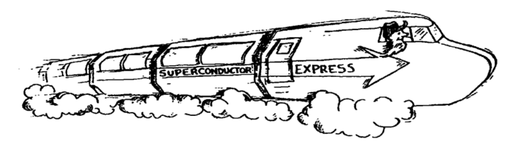
"كامرلنج أونز"، رجل هولندى، بدأ كل هذا فىعام ١٩١١، حين قام بتبريد الفلزات إلى درجات حرارة منخفضة، فانخفضت المقاومة الكهربية التى تحد الموصلية الكهربية بسلاسة مع انخفاض درجة الحرارة. ولقد شرح المنظرون أن سريان التيار الكهربى يتطلب أن تتحرك الإلكترونات خلال بلورة الفلز، إلا أنه طوال تحرك الإلكترونات تظل ترتطم بذرات الفلز المهتزة، فتفقد طاقة، وتولد حرارة. وإذا بردت البلورة، فإن الذبذبات الشبكية للبلورة تضمحل، وتحدث بالتالى اصطدامات أقل غير كافية لإبطاء سرعة الإلكترونات. ولقد أشارت النظرية بثقة إلى أن المقاومة سوف تصل إلى الصفر، فقط حين تصل درجة الحرارة إلى درجة "الصفر المطلق" المستحيلة المنال.

ولكن حينما برد "أونز" الزئبق إلى درجة حرارة الهليوم السائل، حصل على مفاجأه عمره. فعند درجة حرارة ٢ر٤ كلفن، هبطت المقاومة الكهربية فجأة إلى درجة منخفضة جدا حتى أنه لم يتمكن من قياسها. وتحت هذه الدرجة الحرجة للحرارة، Tc، فإن التيار الكهربى - بمجرد أن يبدأ - يظل ساريا لأسابيع، وشهور، بل حتى سنين. والمقاومة التى عادة ماتوقف هذا التيار قد أصبحت حقا صفرا، **فلقد أصبح المعدن فائق الموصلية [الكهربية].**

وحين تم اكتشاف موصلات فائقة [التوصيل الكهربى] جديدة، فإن أعلى درجة حرارة حرجة Tc معروفة قد زحفت ببطأ إلى أعلى. ولقد كان الرقم القياسى العالمى ١٥ (خمسة عشر) كلفن فى عام ١٩٤١ باكتشاف الموصل الفائق ثنائى العنصر (المزدوج) نيتريد النيوبيوم .Nb N وحقق مركب ثنائى مزدوج آخر - نيوبييد

الجرمانيوم NbGe ـ منذ اكتشافه فى عام ١٩٧٣ سبقا بدرجة حرارة حرجة Tc وصلت إلى ٢٣ كلفن . وهنا برد التقدم (التورية مقصودة).

وبعدئذ، فى عام ١٩٨٦، انفجر الغطاء. أولا: وجد أن مركب أكسيد نحاس رباعى يصبح فائق الموصلية عند درجة حرارة ٣٧ كلفن. وفى غضون الشهور القليلة التالية، طارت شائعات تنم عن درجات حرارة حرجة ممكنة تصل إلى ٤٠ كلفن، ٥٢ كلفن، ٩٤ كلفن، بل ٢٤٠ كلفن. وبالعمل على مدار الساعة، أدرك العلماء فى الولايات المتحدة الأمريكية وأوربا واليابان، فى النهاية، أن بعض أكاسيد النحاس رباعية العناصر ذات تراكيب البيروفسكيت البلورية الطبقية هى موصلات فائقة حقيقية ذات درجة حرارة حرجة Tc قريبة من ٩٤ كلفن. ولقد كان الفتح فى هذا المجال هو مركب ايتريم ـ باريوم $YBa_2\ Cu_3\ O_x$، وقد تكون x عددا غير مكتمل، يقترب من ٤ر٧، وأصبح واضحا فى الحال أنه يمكن استبدال الإيتريوم بستة أو سبعة عناصر من اللانثانيدات، بينما يستطيع الاسترونشيوم والكالسيوم أن يحلا محل بعض ذرات الباريوم.



وإلى أين نذهب من هنا؟ يستطيع أى شخص يشعر بأن فواتير الكهرباء باهظة جدا أن يبتهج؛ فإن مـايقرب من عشرين فى المائة من الطاقة الكهربية التى يتم تحريكها حول الدولة الأمريكيـة تفقد فـى خطـوط التوصيل النحاسية. وهى طاقة كافية لإضاءة كل الساحل الغربى [للقارة الأمريكية]. وحيث أن النيتروجين السائل ـ عند درجة حرارة ٧٧ كلفن ـ هو مبرد رخيـص الثمـن، فإنـه يمكـن تحمـل تكـاليف الموصليـة الفائقـة الآن. ويمكـن التكهن بعصر جديد من المحركات الدقيقـة إلـى التربينـات الهائلـة فـى محطـات الكهربـاء المائيـة. وفـى أغلب أجهزتنا للكومبيوتر القوية، فإن فقدان الحرارة يحد من حجـم الدائـرة الكهربيـة، وبالتـالى مـن قـدرة الكمبيوتـر. وتختفى هذه المشكلة ـ بجانب مشكلة المقاومة ـ إذا كانت التوصيلات من مـواد فائقـة الموصليـة. إلا أن أغلب التوقعات المعلنة تتعلق باستخدام الممغنطات فائقة الموصلية، وهى بالتأكيد سوف تخفض تكلفة الرنيـن النـووى المغناطيسى الطبى المصور لكل الجسم. وقد ترفع الممغنطات فائقة الموصلية قطارات كاملة حتى تستطيع أن تركب على وسادة من الهواء عديمة الاحتكاك فعليا.

وبذلك فإن خفض المقاومة إلى الصفر يعطينا حقا شيئا مقابل لاشـيىء، وبالمناسبة، هل تريـد يـا جـدى أن تشاركنا فى وجبه غذاء مجانية؟؟

٤ – جـ رفاهية قومية

National Well-Being

تشارك البحوث فى كل مجالات الكيمياء فى صنع بيئة أفضل وخلق اقتصاد ثابت ومناقس، إلا أن بعض مجالات البحوث هى المفتاح إلى التطور فى هذا العالم. وعلى سبيل المثال - فإن علوم السطوح بما تتضمنه من الحفازات الجديدة غير المتجانسة تمهد لمعين لاينضب له أهمية قصوى للتقدم الاقتصادى. ومن المتوقع أيضا أن تشارك كيمياء الطور المكثف، وطرق الفصل الحديثة، بأبعاد جديدة مثمرة. إن الجبهات الجديدة فى الكيمياء التحليلية تدعم تقدم جميع المجالات الأخرى فى الكيمياء وتشارك فيها. فالكيمياء التحليلية هى حجر الزاوية الذى تبنى عليه مراقبة وإدارة البيئة. وأخيرا فإن الكيمياء النووية قد ترعرعت فى مشروع منهاتن للحرب العالمية الثانية، وما يزال لها تأثير مهم حيث أن احتياجات العالم من الطاقة قد تتضمن مفاعلات نووية (على الرغم من تشرنوبيل)، كما يعتمد سلام العالم حاليا على اتزان مزعزع للأسلحة النووية. وفى كل من هذه المجالات توجد جبهات متتفتحة وفرص ذهنية مجزية يمكن تعقبها.

الكيمياء على الأسطح الصلبة

Chemistry at Solid Surfaces

إن أسطح الفلزات والجوامد الأيونية – هى بطبيعتها – نشطة كيميائيا. والسبب واضح، فإن البلورة الداخلية مبنية على أساس تركيبى يعطى كل ذرة داخلية أحسن ترابط كيميائى ممكن مع الذرات المجاورة حولها فى كل الأبعاد الثلاثة. أما على السطح، فإن الذرات لها قدرة ترابط غير مكتملة ـ حيث أن الذرات المجاورة مفتقدة فى إتجاه واحد على الأقل. وبالتالى فإن هذا مجال له نشاط كيميائى خاص، وله أهمية غير عادية للكيميائيين. وأهمية هذا السلوك الخاص ببساطة لا تحتاج إلى تأكيد، فالتآكل يحدث بالطبع على أسطح الحديد بتأثيرات سيئة واضحة على تراكيب عديدة مفيدة، بدءا من برج إيفل الشاهق إلى المسمار البدائى. وتشير التقديرات إلى أن التآكل يكلف اقتصاد الولايات المتحدة الأمريكية بلايين الدولارات سنويا. والتفاعل السريع الذى يحدث على أسطح الألومنيوم عند تعرضه للهواء يكون غطاء حاميا من الأكسيد خاملا إلى حد

بعيد. وبالتالى فنحن نستطيع أن نحصل بأمان على فوائد رقائق الألومنيوم فى المطبخ على الرغم من أن الألومنيوم قابل للاشتعال عند درجات حرارة عالية بدرجة كافية. وتعود الأهمية الكبرى لكيمياء السطح إلى أنها تسبغ نشاطية حفزية شديدة الفاعلية على بعض الأسطح. وهذه القدرة المضاعفة بعشرات عديدة من المرات للأسطح الجامدة على تعجيل التفاعلات الكيميائية - دون أن تستهلك - تسمى الحفز غير المتجانس. ولقد تمت الإشارة إلى قيمتها العظيمة - كأساس لعمليات تجارية ذات قيمة اقتصادية غير محدودة - فى الفصل الثالث ب ، جـ. وهى تمهد لأحد أكثر الجبهات أهمية وفاعلية فى الكيمياء.

والحفز غير المتجانس ليس بجديد، إلا أن الجديد هو ذلك الحشد من الأجهزة القوية، التى تم تطويرها على مدى السنوات الخمس عشر الأخيرة، والتى أمدتنا أخيرا بوسائل تجريبية للتعرف على الكيمياء على سطح أثناء حدوث هذه الكيمياء. ولقد بقى الحفز - لعدة عقود - بدون هذه الطرق، فنا غامضا. ولدينا الآن أجهزة نقوم بواسطتها بتشخيص طبيعة سطح الحفاز بدقة، ودراسة الجزيئات أثناء تفاعلها. ونقوم الآن بتجميع المخزون من البيانات الكمية التى نحتاجها للحفز ليتحول من كونه فنا إلى علم حقيقى. والتحدى الذهنى لفهم السلوك الكيميائى للجزيئات على سطح، دفع علم الأسطح إلى خضم البحوث الأساسية فى أغلب أقسام الكيمياء والهندسة الكيميائية.

وسوف يتم وصف أجهزة علوم السطح فى الفصل الخامس جـ، وسنتناول هنا وصف بعض ملامح البحوث البارزة وآفاقها المثمرة.

تركيب الأسطح الجامدة

The Structure of Solid Surfaces

ناقشنا سابقا - فى الفصل الثالث جـ - دور أسطح فلزية محددة فى إعادة تركيب الهيدروكربونات حفزيا لإنتاج الجازولين. وكمثال ثان، فإن البحوث حول الإنتاج الحفزى للأمونيا من عنصرى النيتروجين والهيدروجين لها نفس القدر من الأهمية، وذلك لأن الأمونيا NH_3 مركب سمادى حيوي، فهو يساعد على توفير (أو تحديد) تموين العالم بالغذاء. ويستطيع النيتروجين N_2 والهيدروجين H_2 أن يتفاعلا عند درجات الحرارة المرتفعة لتكوين الأمونيا NH_3 على بلورات متكاملة [مثالية] لحفاز من الحديد. وتعتمد فاعلية الحفاز على مدى سرعة قيام كل المواقع على السطح – بامتزاز المتفاعلات، وتشجيعها على إعادة الترتيب كيميائيا، وعندئذ إطلاق المنتجات حتى يستطيع الموقع أن يبدأ العملية مرة ثانية. وتزيد فاعلية الوجه البلورى للحديد – المميز (١،١،١) - فى فاعليته نحو أربعمائة وثلاثين مرة عن وجه البلورة المحكم الرص (١،١،٠) ، كما يزيد ثلاث عشرة مرة فى فاعليته عن الوجه الأبسط (١،٠،٠). ويعتقد الآن أن الخطوة المحددة لمعدل التفاعل هى

كسر رابطة النيتروجين - النيتروجين القوية لجزيىء النيتروجين N_2 (٢٢٥ كيلو سعر لكل مول)، ويحدث ذلك بطاقة تنشيط تقترب من ثلاثة كيلو سعر لكل مول على الوجه (١٠٠٠)، إلا أن ذلك يتم بطاقة تنشيط تبلغ صفرا تقريبا على السطح (١،١،١) النشط بشكل خاص.

ونظرا لهذا التأثير فى النشاط الحفزى، فإن تراكيب الأسطح تجتذب اهتماما بحثيا كثيرا. وتظهر الجسيمات الصغيرة أسطحا عديدة مختلفة، ويتوقف ذلك على كيفية تحضيرها. وحين تنمو الجسيمات الفلزية، فإنها تصبح مثل المادة الداخلية المصمته، وتميل إلى تفضيل أوجه بدون بروزات أو انحناءات. ومن المثير أن الذرات فى الطبقة السطحية يمكن أن تقع أقرب إلى الذرات المجاورة لها فى الطبقة التالية أكثر مما لو كانت موضوعة فى عمق البلورة الداخلى. والأخطر من ذلك، ونظرا لعدم اكتمال الربط للذرات السطحية، فقد تبحث هذه الذرات عن مواقع اتزان مختلفة عن الرص المعهود فى المادة الداخلية حتى تحسن ترابطها. ولقد وجدت مثل هذه "الإعادة لتركيب السطح" فى البلاتين، والذهب، والسيليكون، والجرمانيوم.

وهناك سؤال آخر هام يمكن استكشافه تجريبيا الآن، عن التركيب الكيميائى للسطح، فحتى أنقى العينات يكون بها بعض الشوائب، وقد تؤثر هذه الشوائب بشكل ملحوظ فى بعض خواص الفلزات وأشباه الموصلات. ويصبح السؤال الحاسم ماهو المقدار الذى تفضله شوائب معينة لتتركز على السطح. والفارق فى الربط بين الذرات المضيفة [العائلة] وذرات الشوائب هو الذى يوضح لماذا تميل ذرات الكتلة الداخلية إلى رفض الشوائب. وقد يسبب نفس هذا الفارق استقبال الشوائب بترحاب كإضافه على السطح ، حيث لاتستطيع ذرات العائل وحدها أن تشبع قدرتها الترابطية. وهناك حالات تصبح فيها الشوائب - بتركيزات على مستوى أجزاء من المليون - مركزة جدا على السطح حتى أنها تغطيه بالكامل. ويؤثر هذا بقوة فى الكيمياء عند هذا السطح.

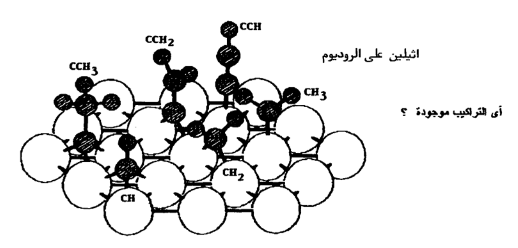
بالطبع، فإن هذا الوضع موجود دائما فى فلزات مكونة من عنصرين أو أكثر. فهناك زيادة من الفضة على أسطح سبائك الذهب والفضة ، وزيادة من النحاس على أسطح سبائك النحاس والنيكل ، وزيادة من الذهب على أسطح سبائك الذهب والقصدير. ولقد وجد أن بعض الفلزات التى لاتذوب بسهولة فى بعضها بعضا فى العمق، تمتزج بأى نسبة على السطح. وهناك احتياج خاص للبيانات التجريبية وفهمها فى هذا الوقت حيث تتم دراسة أنواع من المواد الثنائية والثلاثية من أجل خواصها الكهربية بين الأسطح.

وخلاصة القول، فإن تحديد التركيب الذرى للأسطح - وتكوين السطح - هو أساس فهم التنوع الهائل لخواص الأسطح التى تلقى الآن تطبيقات عملية هامة. فهى نقطة البداية لتقدم علم التآكل، والحفز غير المتجانس، والتشحيم، والالتصاق، بالإضافة إلى إنتاج أسطح جديدة ذات خواص إلكترونية مبتكرة.

الجزيئات الممتزة، الإرتباط الكيميائى عند السطح

Adsorbed Molecules; Chemical Bonding at the Surface

لعقود عديدة ، كانت قوة الربط لمادة ممتزة على سطح، تقاس بمـدى سـهولة إزالتهـا عنـد إعـادة التسـخين. ويمكن إزالة بعض المواد بسهولة عند درجات حرارة قريبة من درجة حرارة الغرفـة أو أدنـى منهـا. ويسـمى هذا الموقف تقليديا "بالامتزاز الفيزيائى physisorption"، حيث تحتفظ المادة الممتزة بشـكلها الجزيئـى وترتبـط بالسطح بقوى ضعيفة فقط، مثل تداخل "فان درفال" أو الترابط الهيدروجينى. وهناك مواد أخـرى يقـوم السـطح بإمساكها بشدة أكثر، ولايمكن إزالتها إلا بالتسخين إلى درجات حرارة أعلـى كثيرا ــ ربمـا مـائتى درجـة إلـى ستمائة درجة سلسيوس. وهنا، فإنه يتم تداخل الرابطة التساهمية مع السـطح، وربمـا يكـون الـتركيب الجزيئـى للمادة الممتزة مختلفا عما كان قبل الامتزاز. وتسمى هذه الحالة "الامتزاز الكيميائى" وهى غالبا ما تشـارك فـى مرحلة ما فى أى حفـز غيـر متجـانس. وبالتـالى، فـإن فهـم الـتركيب الجزيئـى والخـواص الكيميائيـة للجزيئـات الممتزة كيميائيا يقع فى صميم الامتزاز غير المتجانس.



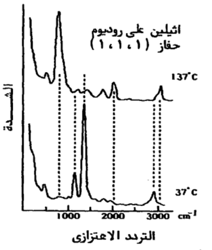
اثيلين على الروديوم

أى التراكيب موجودة ؟

إن إمتزاز أول أكسيد الكربون على أسطح الفلز قـد جـذب ــ تاريخيـا ــ الإنتبـاه الأكـبر مـن بيـن الجزيئـات الصغيرة. ويرجع ذلك، إلى حد كبير، إلى أن خواصه الطيفية تسمح بالكشف عن عدد ضئيل من جزيئات أول أكسيد الكربون، CO، على السطح. وهذا من حسـن الطـالع، لأن واحـدة مـن أكـثر مشـاكلنا إلحاحـا اليـوم هـى تحويل الفحم إلى مخزون هيدروكربونى مفيد، وعادة مايتم التوصل إلى ذلـك مـن خـلال أول أكسـيد الكربـون. وتستخدم العديد من العمليات الحفزية أول أكسيد الكربون كوسـيط فـى شـكل غـاز اصطنـاع "syn gas" وهـو خليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين المشتق من الفحم (أنظر الفصل الثالث جـ ، وجدول ٣ ـ جـ ـ ٢).

وهناك منظومة رئيسية أخـرى وهـى الإثيلين الممـتز علـى أسـطح فـلز حفـزى، فلقـد عـرف عـن السـلوك الحرارى للإثيلين ـ أنه يمتز كيميائيا على حفازات البلاتين والروديوم، ونستطيع أن نضيف الآن معلومة عن

التراكيب التى تكونت على السطح من خلال الملاحظة المباشرة للترددات الاهتزازية للفصائل الممتزة. ومن الممكن أحيانا مشاهدة هذه الترددات مباشرة من خلال امتصاص طيف الأشعة تحت الحمراء، إلا أن تقديم طيف طاقة الالكترون المفقودة (EELS) قد عجل هذه الدراسات بشكل عظيم، فالتذبذبات الجزيئية المميزة مسجلة فى توزيع الطاقة للالكترونات المرتدة من سطح المعدن. وتعطى هذه الترددات بصمة مميزة يمكن تفسيرها بسهولة بواسطة الكيميائى الخبير فى إيجاد الصلة بين طيف الأشعة تحت الحمراء والتراكيب الجزيئية (أنظر الفصل الخامس ـ جـ). وفيما يتعلق بامتزاز الإثيلين على الروديوم، فإن طيف طاقة الالكترون المفقودة EELS يظهر بوضوح أن جزيىء الإثيلين قد تغير تركيبيا بعد الإمتزاز ـ حتى عند درجة حرارة الغرفة. وعند تدفئته إلى درجة خمسين سلسيوس أو كذلك، فإن الطيف يستمر فى التغير بدرجة أكبر. وحين تتغير درجة الحرارة بمقدار مائة درجة سلسيوس، يظهر الطيف أن هناك تفاعلات قد حدثت، وأن الهيدروكربونات الموجودة الآن على السطح لها تراكيب جديدة. وتكشف أطياف طاقة الالكترون المفقودة EELS ـ عندئذ ــ أى من التراكيب السطحية الممكنة (C_2H_3, C_2H_2, C_2H, CH_3, CH_2, CH) هى الموجودة عند درجة حرارة معينة، ثم تتبع تكونها بالتالى عند رفع درجة الحرارة. وهذه المعرفة الوثيقة بالأحداث الكيميائية التى تحدث على سطح الحفاز تمهد الأساس لفهم مفصل لعملية فقد الهيدروجين واكتسابه حفزيا فى الإثيلين، وهى تفاعلات هامة فى العديد من العمليات الكيميائية



البصمات الجزيئية تكشف نواتج التفاعل على الأسطح

الامتزاز المشترك على الأسطح

Coadsorption on Surfaces

تأخذ الكيمياء التى تتم على الأسطح بعدا جديدا حين تمتز مادتان على نفس السطح. ويتحول الاهتمام عندئذ من تداخل الممتز مع السطح إلى تداخل نوعين مختلفين من الجزيئات حين يشتركان فى المناخ الخاص الذى يقدمه السطح.

والطريقة الأولى التى يمكن أن يحدث بها هذا التداخل هى حين تغير إحدى المواد الممـتزة المنـاخ الخـاص الذى يتعرض له الممتز الثانــى. فعلى ســبيل المثال، سيقوم سـطح فلز الموليبدنوم النظيف بتكسير جزيىء الثيوفين C_4H_5S thiophene ـ المحتوى على الكبريت. إلا أنـه فـى حالـة الإمـتزاز المشترك مـع عنصـر الكبريت، فإن الكبريت يمتز كيميائيا بشكل قوى على المواقع النشطة المحتاجـة إلـى تكسير الثيوفين، وبالتـالى فإن الكبريت "يسمم" الحفاز لهذا التفاعل بالذات، ولهذا التفاعل أهمية كبيرة لأن الثيوفين هو شـائبة نرغـب فـى إزالتها من الجازولين.

وكمثال ثان، فإن أول أكسيد الكربون يمتز فيزياتيا على الروديوم، ولقد تبين ذلك عن طريقين: من سـهولة إزالته بالتدفئة، ومن تردده الاهتزازى علـى السـطح المشـابه لتردد أول أكسيد الكربـون الغـازى. فـإذا غطـى خمسين فى المائة من الروديوم بواسطة البوتاسيوم الممـتز المشـارك فـى حالـة مـا، فـإن أول أكسـيد الكربـون، CO، يصبح ممتزا كيميائيا بدلا من امتزازه الفيزيائى. ويظهر طيـف طاقـة الالكترون المفقودة EELS ترددا اهتزازيا لأول أكسيد الكربون ينم عن تركيب شبيه بالجسر، ويدل التردد على وجود رابطة مزدوجة للكربـون ـ الأكسجين. ويتم تفضيل هدرجة أول أكسيد الكربـون تحـت هـذه الظـروف، ويـؤدى ذلـك إلـى إنتـاج ألكانـات وألكينات مرغوبة ذات وزن جزيئى مرتفـع (هيدروكربونـات تحتـوى علـى رابطـة مزدوجـة واحـدة أو أكـثر) (أنظر مناقشة غاز الإصطناع "Syn gas" فى الفصل الثالث جـ).

ويجدر بالطبع ذكر التفاعل المباشر بين كل من المادتين الممتزتين، وسوف تتم رؤية ذلك مستقبلا كـأصل لأغلب الكيمياء الجديدة التى تستطيع أن تحدث فى هذا المجال الخاص للتفاعل. ولقـد تمـت الإشـارة سـابقا إلـى مثال واضح، وهو هدرجة الإثيلين (C_2H_4). وحين يمتز الهيدروجين علـى أسـطح البلاتين أو الروديـوم، فـإن جزيىء الهيدروجين ينشطر، وترتبط ذرتا الهيدروجين كل علـى حـده بـذرات الفلـز. والآن حيـن يتـم الامـتزاز المشترك مع الإثيلين فإنه لايقابل جزيئات هيدروجين H_2 على الإطلاق. وبدلا مـن ذلـك يجـد جزيـىء الإثيليـن ذرات هيدروجين مفردة متصلـة بالسـطح. ومـن الواضـح أنــه إذا تفـاعل الهيدروجيـن والإثيليـن الممـتزان المشاركان معا، فإنهما سوف يتبعان مسارا للتفاعل مميز للأصنـاف الفعليـة الموجـودة علـى السـطح، وسـوف يكون ذلك محكوما بطاقات تنشيط مختلفـة عـن تلـك الناتجـة عـن تقـابل الهيدروجيـن H_2 والإثيليـن C_2H_4 فـى الطور الغازى.

دراسات الطور المكثف

Condensed Phase Studies

تتطلب العديد من التحديات المواجهة للكيمياء، وعلوم الحالة الجامدة، وعلوم الأرض، والكيمياء الحيوية، والفيزياء الحيوية، القدرة على فهم خواص الأطوار المكثفة: السوائل والجوامد، والتعامل معها. والكيمياء هنا مركزية حيث أن خواص الطور المكثف تنتج مباشرة من القوى الداخلية بين الذرات بعضها بعضا في داخل الجزيء وبين الجزيئات بعضها بعضا الموجودة في هذه الأطوار.

الخواص الضوئية والإلكترونية للجوامد

Optical and Electronic Properties of Solids

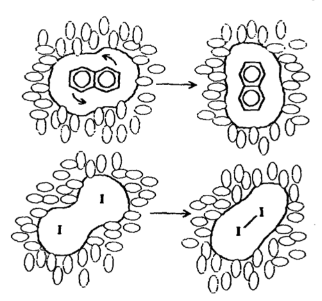
لقد ثبت في خلال الأعوام الخمسة عشر إلى العشرين الماضية، أن الضغط العالي عبارة عن أداة فعالة في دراسة الظواهر الإلكترونية في الجوامد. فيدفع الانضغاط الجزيئات لتصبح أكثر اقترابا من بعضها بعضا، ويزيد ذلك من مساحة التداخل بين المدارات الإلكترونية المتجاورة. وحيث أن الأنواع المختلفة من المدارات لها خصائص فضائية مختلفة، فإنها تتأثر بدرجات مختلفة. وهذا "التوليف الضغطي" يجعل الضغط أداة قوية لتشخيص المدارات الإلكترونية واكتشاف انتقالات إلكترونية إلى حالات مثارة جديدة ذات خواص فيزيائية وكيميائية مختلفة.

ولقد وجدت أمثلة عديدة للانتقالات الإلكترونية التي تظهر استجابه ملحوظه للضغط العالي، وأمكن ـ على سبيل المثال ـ استخدام الضغط العالي لتحويل مواد هي في العادة عوازل كهربية إلى موصلات كهربية، ولقد تم عمل ذلك لتسعة عناصر ونحو خمسين مركبا. وأحد التطبيقات هي عمل محولات كهربية بدون عمل توصيلات للتوصيل ـ والفصل [فتح ـ قفل]. كما أن أول مركب عضوي فائق الموصلية قد أظهر موصليته الكهربية الفائقة تحت ضغوط بين ستة آلاف إلى ثمانية عشر ألف ضغط جوي. ويمكن أيضا إحداث تغيرات لونية مرئية (الانتقالات الحساسة للضوء ـ الحساسة للحرارة)، مثل ماتم إظهاره لمركبات عديدة معروفة مثل الأنيلات anils، والسبيروبيرانات spiropiranes، والبيانثرونات bianthrones، وكذلك لحوالي ٣٠ (ثلاثين) من متراكبات الإثيلين داي أمين (انتقالات تحول الإلكترون). وتظهر لنا مثل هذه الدراسات للضغط كيف تمتص المواد المتفسفرة الضوء لأحد الألوان ثم تعيد إشعاع الضوء للون آخر، كما تعاوننا في رفع الكفاءة لمختلف المواد الليزرية.

السوائل Liquids

تحدث العديد من العمليات الأساسية فى الطبيعة وفى الصناعة فى الحالة السائلة، ويمكن لمعدل حركة الجزيئات فى السوائل أن يحد من السرعة التى يحدث بها تفاعل كيميائى، أو التى يطلق بها عصب، أو التى تولد بها بطارية تيارا، أو التى يمكن بها تنقية الكيماويات وفصلها. ويستطيع المذيب السائل الذى تم اختياره بشكل مناسب أن يعجل تفاعلا كيميائيا بمقدار مليون مرة أو يقلل معدله بنفس القدر. وتستطيع الجزيئات فى السوائل أن تكون عاملا عالى الكفاءة لتخزين ونقل الطاقة. والتركيب الخاص للماء السائل ذاته، يحدد مناخ كوكبنا، ويؤثر فى مسار وطبيعة كل عمليات الكيمياء الحيوية الأساسية للحياة.

ويمكن فحص تركيب مدى واسع من السوائل وحركيتها ـ بدءا من الهيدروجين السائل إلى السيليكات المصهورة ـ بواسطة عدد من الطرق الطيفية مثل تشتت الأشعة السينية، والتشتت النيترونى، والرنين النووى المغناطيسى، وليزر رامان، والتفريق الضوئى. وتظهر قوه طرق الإثارة بنبضات الليزر من بين الوسائل التجريبية الحديثة. فنستطيع ـ على مقياس زمنى مقداره بيكوثانية (١٠-١٢ من الثانية) ـ إدراك حرية الحركة لجزيىء مذاب ممسوك فى مصيدة المذيب، ونستطيع الآن مراقبة الأحداث الكيميائية بمجرد حدوثها: فكيف تتحد ذرتان لليود فى سائل لإنتاج جزيىء من اليود، وكيف تصبح الإلكترونات المطلقة فى الماء السائل حبيسة أو مذابة، وكيف تنتقل الطاقة الموضوعة فى جزيىء مذاب مثل النيتروجين أو البنزين إلى مناخها المذيب.



الليزرات تجعلنا نقيس التغيرات فى مصيدة المذيب

وهناك مجال آخر مختلف متصل بانصهار العناقيد الصغيرة من ذرات الفلز. ونحن لدينا العديد من الطرق التجريبية الجديدة لإنتاج ودراسة عنقوديات الفلز الصغيرة، بالإضافة إلى الأدوات النظرية التى نستطيع بواسطتها تفسير النتائج. ونستطيع أن ننظر قدما إلى فهم كيف ينشأ التحول من الحالة السائلة الانسيابية إلى

الحالة الصلبة حين يزيد حجم العنقود نحو كميات ضخمة متكتلة. وبالإضافة إلى ذلك، فإن الكمبيوتر يستطيع أن يتعقب مسار الطاقة والعشوائية المصاحبة لكل ترتيب، ولذلك فإنه يمكن حساب بيانات الديناميكا الحرارية لمقارنتها بنتائج التجارب، ويمكن بالتالى التكهن بنتائج لتفاعلات تحت ظروف بعيدة المنال تجريبيا.

ظـــواهر حرجـة

Critical Phenomena

هناك درجة حرارة وضغط مميزان لأى سائل تصبح فوقهما الحالتـان السائلة والغازيـة متمـاثلتين. ويمكن لسلوك السائل تحت هذه "الظروف الحرجة" أن يختلف بشكل ملحوظ عن السلوك الطبيعى مما يؤدى إلى بزوغ ظواهر جديدة. ولقد شهدت الأعوام العشرون الماضية ثورة فى فهمنا لمثل هذه الظواهر الحرجة. ولقد كانت أهم التقدمات النظرية المفردة فى فهمنا ـ فى الأعوام الخمسة عشر الأخيرة ـ هى تطوير الطريقة الحسابية الجديدة المسماه طريقة "مجموعة إعادة التسوية renormalization group"، ولقد أظهرت هذه الطريقة بشائرا لإمكانية وصف خواص السوائل كميا، وتوضيح كيفية اعتمادها على الأشكال والقوى الجزيئية.

ولقد شهدت الأعوام الخمسة عشر الأخيرة الاستخدام المفيد للظواهر الحرجة فى تطبيقات متنوعة. فيمثل التجفيف عند النقطة الحرجة طريقة عيارية تستخدم الآن فى تحضير عينات المجهر الإلكترونى. وبالإضافة إلى ذلك، فإن هناك تحولات ملحوظة فى قوة المذيب لسائل بالقرب من نقطته الحرجة. ويتم استخدام ذلك ـ على سبيل المثال ـ فى إزالة الكافين من القهوة لإنتاج القهوة السريعة [الفورية الذوبان فى الماء] الخالية من الكافيين، وكذلك لاستخلاص لب العطور. وبالإضافة إلى ذلك فإن هناك تطبيقات بحثية قيمة فى الكروماتوجرافيا السائلة.

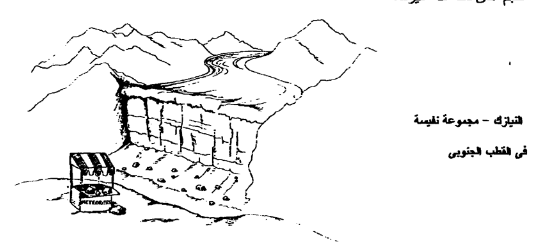
كيمياء المواد الأرضية ومواد الفضاء الخارجي

Chemistry of the Terrestrial and Extraterrestrial Materials

تتضمن ظاهرة جيوكيمياء الأرض مزيجا متراكبا، فهى تشمل عادة عددا من الأطوار البلورية والزجاجية (غير البلورية)، التى قد تتكون عند ضغوط ودرجات حرارة بالغة الارتفاع. ولقد مكنت التطورات الحديثة فى تقنيات الضغوط العالية من إجراء الدراسات التى تحاكى الظروف الموجودة بالقرب من مركز الكرة الأرضية. وقام ـ فى السنوات الأخيرة ـ العديد من علماء الأرض بدراسة "الدورات الجيوكيميائية" للعناصر، ويعنى ذلك المناخ الكيميائى والفيزيائى المتغير لعنصر ما خلال هذه العمليات الطبيعية، مثل البلورة، الذوبان الجزئى، تغير تركيب المعدن (التحور metamorphism) والتجوية. وقد تؤدى هذه العمليات إلى تركيز

العنصر (مثل رسوبيات الخام) أو تبديده. ولقد أمدتنا الدورة الجيوكيميائية للكربون بنقطة مركزية لمجال الجيوكيمياء العضوية الذى بعث من جديد. ولقد أدت البحوث على ثباتية جزيئات الحفريات العضوية وهيئتها البنيوية، وتفاعلاتها التحللية، إلى مزيد من الفهم لأصل الفحم وتكوينه هو ورسوبيات عضوية أخرى، ولهذه المعرفة فائدة واضحة فهى تمتد من توجيه استكشافنا لحفريات وقود جديدة إلى معاونتنا فى إتخاذ قرار نحو كيفية استخدام الحفريات التى نملكها.

وتثير النيازك اهتماما كيميائيا ملحوظا لأنها تتضمن أقدم مواد المنظومة الشمسية المتوفرة للبحث، كما أنها تعطى عينات ذات مدى واسع من الأجسام الأصلية ـ بعضها بدائى، وبعضها متطور بدرجة عالية. وتحمل النيازك وثائق أحداث معينة جرت فى المجموعة الشمسية، أو المجرات الكونية، كما أنها توفر بيانات لا يمكن الحصول عليها بأى طريق آخر عن النشوء، والتطور، وتركيب الأرض والأجرام السماوية الأخرى والأقمار والنجيمات والشمس. ولقد ألقت النسب غير العادية لنظائر العديد من العناصر الفلزية والغازية، وكذلك البيانات التركيبية ـ خاصة لعناصر ضئيلة التركيز ـ ضوءا على مراحل التكوين والتطوير والتدمير للجسم الأصلى أو النجم الذى نشأ عنه النيزك.



النيازك – مجموعة نفيسة

فى القطب الجنوبى

ولقد تقدمت ـ خلال العقد الأخير ـ دراسة النيازك بشكل هائل وتم إدراك أنه حين تهبط هذه المقذوفات القادمة من الفضاء الخارجى على صفحة جليد القطب الجنوبى، فهى تدفن فى الحال فى مناخ خامل، وتتجمد بشكل دائم، وتتوقف بذلك التغيرات الكيميائية. والسؤال ـ طبعا ـ هو كيف يجد الشخص هذه النيازك فى المساحات الشاسعة والمحظورة فى تلك المنطقة الوعرة. وتمدنا الطبيعة بإجابة ملائمة بدرجة مدهشة، فإن صفحة جليد القطب الجنوبى هى نهر جليدى واسع، وبالتالى فإنه ينساب تدريجيا ناحية الشمال، حاملا معه النيازك. وعبر آلاف السنين فإن الجليد الذى وقع بالقرب من القطب الجنوبى يصل فى النهاية إلى طرف النهر الجليدى حيث يبدأ الجليد فى التبخر. ولقد سقطت النيازك هنا ـ عند حواف النهر الجليدى ـ بأعداد كبيرة، وهى

لم تكن قد تعرضت أساسا إلى أشكال الحياة على سطح الأرض، أو النخر، أو التجوية. ومنذ هذا الاكتشاف، فقد جمعت نيازك (فى العقد الأخير) أكثر مما تم جمعه فيما سبق. ولقد بدأ توا التحليل الكيمياتى والفيزياتى لهذه المجموعة النفيسة من النيازك.

الكيمياء التحليلية Analytical Chemistry

التعرف على الفصائل الذرية والجزيئية وتركيباتها وتكويناتها ...الخ، يسمى التحليل الكيمياتى النوعى. وقياس الكميات النسبية لكل من الأنواع الذرية والجزيئية يسمى التحليل الكيمياتى الكمى. ويساهم كل من هذين المجالين فى التقدم السريع الجارى فى العلوم ويستفيدان منه. فالاكتشافات الأساسية فى الفيزياء والكيمياء والبيولوجيا تقدم طرقا جديدة للتحليل. وفى المقابل، فإن هذه القدرات الجديدة تكون محورية لتقدم البحوث فى الكيمياء، والعلوم الأخرى، والطب، بالإضافة إلى مدى واسع من التطبيقات فى مراقبة البيئة، والتحكم الصناعى، والصحة، والجيولوجيا، والزراعة، والدفاع، وتطبيق القانون. وعلاوة على ذلك، فلقد قادت الولايات المتحدة الأمريكية النمو فى صناعة الأجهزة التحليلية الذى تضاعف عشر مرات ليحقق مبيعات مقدارها ثلاثة بلايين دولار على مستوى العالم بميزان تجارى إيجابى يبلغ نحو بليون دولار فى هذا المجال.

والمفتاح الرئيسى فى هذا النمو هو إدخال أجهزة الكمبيوتر فى الأجهزة التحليلية.والفوائد هنا تدور على الطرفين، فأجهزة الكمبيوتر الحديثة قد نشأت من خلال التقدم فى تقنيات الحالة الجامدة. وفى المقابل فإن هذه التطورات اعتمدت بشكل حساس على القدرة على التحليل الكمى لتركيزات الشوائب الضئيلة فى السيليكون، وهو العنصر الرئيسى فى تقنيات الكمبيوتر الحالية. وتجيب الآن أجهزة المجسات التحليلية الدقيقة التى تستخدم تقنيات تصوير الكمبيوتر على أسئلة حرجة خاصة بصنع الدوائر الدقيقة بدرجة أصغر، والتى سوف تنتج بالتالى أجهزة كمبيوتر أسرع، يمكن الاعتماد عليها بقدر أكبر، وثمنها أرخص.

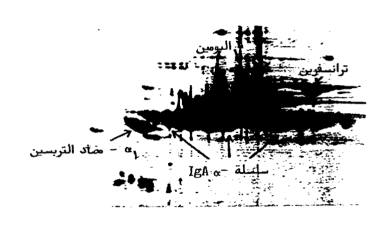
الفصل التحليلى Analytical Seperations

لايمكن تحليل بعض المخاليط المتراكبة إلا بعد فصل المخلوط إلى مكوناته، وبعدئذ تصبح العديد من سبل التعرف والقياسات الكميه فعالة، بينما تكون محيرة أو مستحيلة إذا تم تطبيقها على خلائط غير مفصولة. وبالتالى فإن ابتكار طرق فصل جديدة لاستخدامها فى مجال التحليل هو مجال بحثى نشط.

ولا توجد طريقة بمفردها فعالة - يمكن تطبيقها عموما - أكثر فاعلية من الطريقة الكروماتوجرافية.ويعتمد المبدأ الأساسى لهذه الطريقة على أن كل من الأصناف الجزيئية - سواء أكانت غازية أو فى محلول – لها قوة ربط مميزة خاصة بها مع سطح يقابلها، كما أن لها سهولة انفصال مميزة عنه. ويمكن أن تهيئ الاختلافات فى

قوى الربط هذه أساس عملية الفصل. فيمكن أن تعتمد هذه الاختلافات على حرارة الامتزاز، أو التبخر، أو التداخل مع المذيب، أو الشكل الجزيئى (شاملا الهندسة المجسامية)، أو مقدار الشحنة، أو توزيع الشحنة، بل وحتى الكيمياء الوظيفية. ولقد جعلت التطورات المبدعه من الممكن استخدام المدى الكامل من الخواص الجزيئية فى الفصل الكيميائى الذى قد يتطلب كميات ضئيلة فقط من المادة.

وسوف تتم مناقشة الطرق الكروماتوجرافية المختلفة للتحليل بالأجهزة فى الفصل الخامس جـ، وفى هذا الصدد فإن بعض الأمثلة التوضيحية سوف تظهر الإمكانيات الواعدة لهذه الطريقة. ففى الكروماتوجرافيا السائلة، يمر محلول من المخلوط المراد فصله من خلال عمود محمل بمادة جسيمية مناسبة. فإذا مر ـ على سبيل المثال ـ محلول مائى به صبغات (مثل ذلك الموجود فى عصير الجزر) ببطء من خلال أنبوبة تحتوى على كتل جسيمية صغيرة من راتنج مناسب، فإن الصبغات المختلفة تمر من خلال الأنبوبة بمعدلات مختلفة، والصبغة التى تلتصق بدرجة أضعف على الراتنج سوف يتم سريانها بسرعة أكبر، أما الصبغات التى تلتصق بقوة أكبر سوف تخرج من الأنبوبة فى مرحلة متأخرة. ويعطى ذلك مثالا حيا حيث نستطيع أن نرى فعليا الألوان المختلفة فى صبغة عصير الجزر بمجرد فصلها. وتصلح هذه الطريقة ـ طبعا ـ لفصل كل أنواع المركبات، سواء كانت ملونة أم غير ملونة. وتحت الظروف المهيأه جيدا، فإن الكروماتوجرافية السائلة تستطيع أن تفصل كمية ضئيلة إلى حد ١٠-١٢ جراما من مادة فى خليط وتكشف عن وجودها. وتستطيع هذه الطريقة أن تفصل فعليا آلاف المركبات للعينات الغازية مثل تلك الموجودة فى النكهات، وكيماويات الاتصال فى الحشرات (الفرمونات phermones)، وعينات البترول، بل ويمكن بهذه الطريقة فصل المركبات التى تختلف فقط فى تركيب النظائر (مثل الديوتيريوم بدلا من الهيدروجين!).



بروتين هلامى، مصل
مايلوما آدمى (٥ ملليلتر)

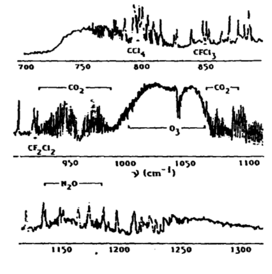
ويستطيع التحليل الكروماتوجرافى ثنائى الأبعاد أن يعطى تحديدا نوعيا إضافيا، ومزيدا من الفصل، وزيادة فى الحساسية، وذلك حين يرتبط بطرق الانتقال الكهربى (electrophoresis) التى تتطلب حركة المادة فى

وجود مجال كهربى عال. وعلى سبيل المثال يستطيع الانتقال الكهربى ثنائى الأبعاد أن يفصل ٢,٠٠٠ (ألفى) بروتين فى الحال بواسطة فصل نقطة من عينة الخليط خطياً تحت مجموعة من الظروف، ويتم بعد ذلك استخدام مجموعة أخرى من الظروف لفصل الخط الأصلى من النقاط بزوايا متعامدة، ويمكن قياس مواضع النقاط ومقاديرها بطريقة كمية بمسح الكمبيوتر الذى يعتمد على برامج الكمبيوتر الخاصة بإدارة "الفضاء والملاحة الجوية القومية [الأمريكية]" المطورة لصور مركبات الفضاء.

تحليل الطيف الضوئى [المطيافية الضوئية]

Optical Spectroscopy

يمكن توضيح الفرص العقلية فى هذا المجال، التى تقدم طرقا تحليلية متنوعة قيمة بواسطة إنجازين ملحوظين فى العقد الأخير: إدخال الكمبيوتر كجزء أساسى فى أغلب الأجهزة المتخصصة، والكشف عن الذرات والجزيئات المفردة. وتشمل الأجهزة التجارية "الذكية" الآن وحدات ميكروكمبيوتر دقيقة تمت برمجتها مسبقًا لتقوم بمدى واسع من الخطوات العملية المختلفة، بالإضافة إلى التحليل المتقدم للبيانات. وسوف تستوعب أجهزة الكمبيوتر الأكثر قوة - فى المستقبل - قدرا هائلا من البيانات الناجمة عن التحليل الطيفى (خاصة تلك الناجمة عن تحويل فوريير والطرق ثنائية الأبعاد) بكفاءة أعلى كثيرا عن ذى قبل. وسوف يحقق ذلك مزيدا من التحسن فى الإظهار التباينى، وحدود الاستكشاف، والتفسير، والبحث فى ملفات الأطياف، والعرض الفورى للنتائج بأشكال وصور ملونة ثلاثية الأبعاد مما يسمح بتفاعل إنسانى مباشر مع التجربة.



طيف الأشعة تحت الحمراء يظهر الملوثات الجوية حتى فى الليل

وتحدث مصادر ضوء الليزر الشديدة ثورة فى تحليل الطيف الضوئى [المرئى]، وأحد الفوائد المباشرة هو ازدياد الحساسية. وفى حالات خاصة قد حقق الرنين المعزز لتأين فوتونين باستخدام أجهزة الليزر المولفة التوصل إلى نهاية المدى للحساسية: الإحساس بذرة (سيزيوم) واحدة أو جزيىء (نفثالين) واحد. ولقد أدت الإنجازات فى مجال الاستشعاع الفلورى المستحث بالليزر "lazer-induced flourescence" إلى الإقتراب من نفس هذه الحدود غير المعقولة. إن الاستشعار عن بعد باستخدام الليزر ـ مثل ذلك المستخدم لملوثات الغلاف الجوى ـ يكون فعالا عند مسافات تزيد عن الميل، وتمثل الإثارة الإشعاعية الفلورية وليزر الرامان النبضى طرقا واعدة بشكل خاص. وفى الطرق الأخيرة هذه، يتم إشعاع نبضة الليزر فى اتجاه العينة ــ التى قد تكون علامة تجمع دخانى ـ ثم يقاس الزمن اللازم ليقوم الاستشعاع الفلورى أو نبضة الرامان بالعودة (بسرعة الضوء) لتحديد مدى بعد العينة. وبالتالى فإن النبضة لاتحدثنا فقط عما يوجد من المواد (الملوثات) فى العينة، بل تسمح لنا أيضا بتتبعها حين تتحرك بعيدا عن المصدر.

وتعنى قدرة الليزر على بعث طول موجى دقيق احتمال إمكانية تحديد مكون واحد فى خليط (دون الحاجة للفصل)، ولكن قد يتم فى بعض الأحيان إفساد هذه الانتقائية لأن الامتصاصات الذرية والجزيئية قد تكون أكثر اتساعا فى الطول الموجى عن اتساع خط الليزر نفسه. إلا أنه يمكن التخلص من التداخل الناتج بتضييق مدى الطول الموجى الذى يحدث عند درجات حرارة فى غاية البرودة. ويمكن بلوغ هذا التبريد للجزيئات الغازية بتمريرها من خلال فتحة ضيقة لتوصيلها إلى سرعات تفوق سرعة الصوت. وفى توجه بديل، فإنه يمكن غمر الجزيئات فى جامد شديد البرودة، مثل الأرجون الصلب، عند درجات حرارة قريبة من درجة حرارة الهيليوم السائل (وهى عملية تسمى فصل الشبكية matrix isolation). وتقلل هاتان الطريقتان المتكاملتان التداخل بواسطة الامتصاصات الدورانية والاهتزازية وتحسن من حساسية الاستكشاف والقدرة على التشخيص.

قياس طيف الكتلة Mass Spectrometry

تتطلب هذه الطريقة فصل الأنواع الغازية المشحونة طبقا لكتلتها (أنظر الفصل الخامس ـ ب) ، وهى تقدم مزايا تحليلية غير عادية من حيث الحساسية، والدقة، والسرعة ($١٠^{-٢}$ ثانية للاستجابة). وتمهد كل هذه المعطيات لزواج مثالى مع الكمبيوتر. وفى مجس "فايكنج" ـ الشهير ـ على كوكب المريخ، فإن قياس طيف الكتلة كان هو الأساس لكل من تحليل طبقات الجو العليا والبحث عن مادة عضوية فى تربة كوكب تبعد ثلاثين مليون ميلا عن الوطن، وقد تصبح ـ مثل هذه الحساسية فى "شم" التربة لكشف الهيدروكربونات ــ طريقة سريعة للتنقيب عن البترول. ويستطيع مطياف كتلة خاص ــ مزود بمعجل مترادف ــ أن يكشف عن ثلاث ذرات من الكربون ١٤ فى $١٠^{١٦}$ ذرة من الكربون ١٢، بما يعادل عمرا كربونيا مشعا يبلغ سبعين ألف سنة.

وتشمل التطبيقات المتسعة لقياس طيف الكتلة تحليل العناصر، والنظائر، والجزيئات لصناعات أشباه الموصلات، وكذلك للصناعات التعدينية، والنووية، والكيميائية، والبترولية، والصناعات الدوائية.

وفى قياسات طيف الكتلة الترادفى، يقوم أحد أجهزة مطياف الكتلة (MS-I) بإدخال أيونات ذات كتلة مختارة إلى نطاق تصادمى حيث تؤدى الارتطامات إلى تفتيتها إلى مجموعة جديدة من الفتات الأيونى للتحليل فى مطياف كتلة ثانى (MS-II)، وتقدم هذه الطريقة التى يطلق عليها الاسم المختصر MS/MS جبهة واعدة لتحليل مخاليط الجزيئات الكبيرة خاصة. ويستخدم التأين "اللين"، الذى يتجنب التفتيت الشديد، أولا لإنتاج خليط من الأيونات الجزيئية. ويتم اختيار كتلة واحدة فى كل مرة ـ من بين هذا الخليط ـ بواسطة مطياف الكتلة الأول MS-I، ويتم تفتيتها بضراوة أكثر لتنتج طيف مطياف الكتلة الثانى MS-II الذى يميز تركيب هذا المركب المفرد. وتعتبر السرعة العالية والدقة الجزيئية ملامح هامة لتحليل طيف الكتلة الترادفى MS/MS ، فهو أداة قوية لتحليل مجموعات من المركبات لها ملامح تركيبية مشتركة. كما أنه أداة فعالة خاصة فى إزالة أى إشارة خلفية مصاحبة سببتها المجموعات الملوثة التى توجد عادة فى العينات البيولوجية، حتى أنه يمكن الآن تحديد تتابع الببتيدات التى تبلغ أحماضها الأمينية عشرين حمضا أمينيا، فى عينات تبلغ ضآلة أحجامها فى بعض الأحيان ميكروجرامات قليلة.

طرق مشتركة "موصولة"

Combined "Hyphenated" Techniques

هناك تقدير متنامى للمزايا الإضافية لاستخدام هذه الأجهزة المعضدة بالكمبيوتر حين تقترن بغيرها من الأجهزة، مثل مطياف الكتلة الموصول بجهاز الكروماتوجراف الغازى أو السائل (GC/MS أو LC/MS)، أو مطياف الكتلة المقترن بجهاز مطياف كتلة آخر MS/MS، أو مطياف الكتلة الموصول بجهاز كروماتوجراف والمقترن بجهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييز.(GC/IR/MS) ويعطى مطياف الكتلة على التشتت تحليلا لجزء واحد فى التريليون (١٠/١ ١٢) للأشكال العديدة من الداى أكسين (TCDD) لرؤية ما إذا كان الشكل السام موجودا فى اللبن الآدمى والأنسجة الدهنية لمحاربى فيتنام القدماء. ويعتبر جهاز الكروماتوجراف الغازى المقترن بمطياف الكتلة GC/MS ضرورى لاكتشاف المركب 2,3,7,8-TCDD بوجه خاص، وهو أكثر نظائر الداى أكسين سمية. ويستخدم جهاز الكروماتوجراف الغازى المقترن بمطياف الكتلة GC/MS بشكل نمطى لاكتشاف الكربونات الهالوجينية، مثل بولى كلورو ثنائى الفينيلات (PCBs)، وكلوريد الفينيل، والنيتروز أمين، فى ماء الشرب بتركيزات أدنى كثيرا من حد التسمم، وكذلك لاكتشاف معظم قائمة "هيئة حماية البيئة [الأمريكية]" للملوثات الرئيسية الأخرى. ويستطيع جهاز مقياس الكتلة الترادفى MS/MS

بتأين الضغط الجوى أن يرصد العديد من هذه الملوثات بشكل مستمر على مستوى أجزاء من البليون، حتى من عربة متحركة أو طائرة هليوكوبتر. والدقة العالية لهذه الطرق، بالإضافة إلى حساسيتها، تجعلها واعدة بشكل خاص للإحساس بغازات الأعصاب "المطر الأصفر" والسميات الطبيعية فى المواد الغذائية (١٠-١١ جراما من الفوميتوكسين Vomitoxin فى القمح)، وفى النباتات (استراجالوس أو "نبتة الجنون".) ولقد أدت نواتج التمثيل الغذائى - التى تم الحصول عليها بواسطة جهاز الكروماتوجراف الغازى المقترن بمطياف الكتلة GC/MS - إلى التعرف على أكثر من خمسين عيبا خلقيا فى عمليات التمثيل الغذائى فى الأطفال الرضع حديثى الولادة، حيث يكون التعرف المبكر [على العيوب] مهما فى منع التخلف العقلى الحاد أو الوفاة. وأحد الجبهات الذهنية المثيرة هى احتمالية أن يستطيع الفحص الدورى لسوائل الجسم اكتشاف حالات مرضية قبل ظهور الأعراض الخارجية لهذه الأمراض بفترة طويلة.

الكيمياء التحليلية الكهربية

Electroanalytical Chemistry

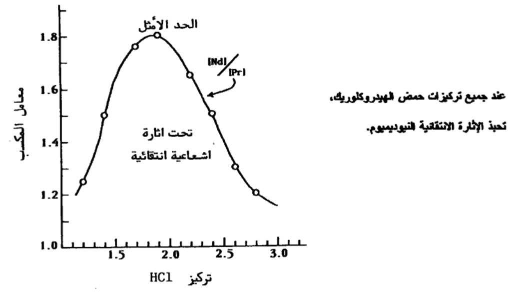
للكيمياء الكهربية تاريخ طويل فى التطبيقات التحليلية، تبدأ بأجهزة قياس تركيز أيون الهيدروجين pH [قياس الحمضية]. وتسمح اليوم طرق النبض الفلتامترية باكتشاف كميات يبلغ مقدارها بيكو مول (١٠-١٢ مول). ولقد جعلت دوائر الحالة الجامدة، ومعجلات العمليات الدقيقة فى الكمبيوتر، والتصغير، والحساسية المحسنة، من الممكن إجراء التحليل المستمر فى خلية مفردة حية (بمساحة أقطاب تبلغ عدة ميكرونات مربعة). كما أن طرق التحليل الكهربية مفيدة أيضا فى الظروف الصعبة مثل الأنهار المتدفقة، ودفق تيارات العمليات الكيميائية اللامائية، والأملاح المنصهرة، وسوائل قلب المفاعل النووى.

علوم الفصل Seperations Sciences

كيمياء الفصل Seperations Chemistry

كيمياء الفصل هى تطبيق المبادىء والخواص والطرق الكيميائية لفصل عناصر ومركبات محددة من خلائط (شاملة خامات المعادن). وتستفيد كيمياء الفصل من الاختلافات فى خواص - مثل الذوبانية، والتطاير، والإمتزازية، والقابلية للاستخلاص، والكيمياء المجسامية، والخواص الأيونية للعناصر والجزيئات. فعلى سبيل المثال، لابد من فصل العناصر الأرضية النادرة النيوديميوم (Nd) والبراسوديميوم (Pr) - الهامة فى صناعة الليزر - من معدن يسمى مونازايت. والجزء الصعب فى هذا الاستخلاص هو الفصل من السيريوم المشابه

لهذه العناصر الأرضية كيميائيا. وتظهر دراسات الكيمياء الضوئية أنه يمكن تحسين هذا الفصل بشدة بالإثارة الانتقائية للاستفادة من الكيمياء المختلفة للعناصر تحت الإثارة الضوئية.



عند جميع تركيزات حمض الهيدروكلوريك، تحبذ الإثارة الانتقائية النيوديميوم.

ويعتمد توافر مواد حساسة واستراتيجية لصناعة الولايات المتحدة الأمريكية وعملياتها العسكرية ـ فى أحيان كثيرة ـ على تطور طرق عملية واقتصادية للفصل الكيميائى، ويظهر جدول ٤ ـ جـ ـ ١ مدى اعتماد الولايات المتحدة الأمريكية على الواردات لبعض الفلزات والمعادن الحساسة. فعلى سبيل المثال، فإن نحو تسعين فى المائة من الاستخدام الأمريكى للبلاتين ـ المطلوب بشدة كعامل حفاز ـ يأتى عن طريق الاستيراد. ولم يبدأ بعد التنقيب عن المصدر الرئيسى للبلاتين فى الولايات المتحدة الأمريكية ـ فى المياه الساكنة ـ بمونتانا. وهناك مثال ثان هام يتعلق بمدى إمكانية حصولنا على اليورانيوم، فهناك حوالى ١٣ فى المائة من طاقة الدولة الكهربية مشتقة من الطاقة النووية، وهناك نسبة تفوق ذلك كثيرا مستخدمة فى الشمال الشرقى [لأمريكا] الذى أصبح صناعيا. وعمليات الفصل الكيميائى ذات حيوية هامة فى دورة الوقود النووى، وهى تبدأ فى طاحونة اليورانيوم حيث يتم معالجة خامات اليورانيوم منخفضة الجودة (التى تحتوى عادة على ١ر٠ إلى ٣ر٠ فى المائة فقط من ثمانى أكسيد ثلاثى اليورانيوم U_3O_8) فى عمليات كيميائية انتقائية لتنتج شكلا مركزا يحتوى على يورانيوم به أكثر من ثمانين فى المائة من ثمانى أكسيد ثلاثى اليورانيوم U_3O_8. ويتم بعد ذلك إجراء تكرير إضافى ـ يعتمد على الإنتقال من مذيب إلى آخر (الاستخلاص بالمذيبات)، أو على تكوين فلوريد متطاير، سادس فلوريد اليورانيوم UF_6 - وينتج ذلك يورانيوم نقيا بدرجة كافية للاستخدام فى تصنيع الوقود النووى. وحينئذ ـ وبعد إزالته من المفاعل ـ فإن الوقود المرتفع النشاط الإشعاعى يتعرض لعملية كيميائية انتقائية لفصل اليورانيوم والبلوتونيوم من نواتج الانشطار لإعادة استخدامها كوقود نووى أو

لاستخدامها فى تصنيع السلاح. وهذه العملية هى خطوة مشهودة للكيمياء، والهندسة الكيميائية، لأن الهدف منها هو فصل عنصرين متشابهين ـ اليورانيوم والبلوتونيوم ـ من بعضهما بعضا، وكذلك من نواتج الانشطار النووى عالية الإشعاع التى تتضمن نصف مكونات الجدول الدورى للعناصر تقريبا. ويجب أن يتم إجراء كل ذلك فى مصنع يدار عن بعد حيث يتم ـ بواسطة الإنسان الآلى ـ التعامل مع أطنان من مواد شديدة الإشعاع لدرجة لا تمكن الإنسان من الاقتراب منها.

جدول ٤ ـ جـ ـ ١ : اعتماد استيراد الولايات المتحدة الأمريكية لعناصر مختارة (الواردات كنسبة من الاستهلاك الظاهرى).

	١٩٥٠	١٩٨٠
منجنيز	٧٧	٩٧
ألومنيوم (بوكسيت)	٧١	٩٤
كوبالت	٩٢	٩٣
كروم	١٠٠	٩١
بلاتين	٩١	٨٧
نيكل	٩٩	٧٣
(خارصين) زنك	٣٧	٥٨
تانجستون	٨٠	٥٤
حديد خام	٥	٢٢
نحاس	٣٥	١٤
رصاص	٥٩	أقل من ١٠

هذه مجرد أمثلة قليلة للطرق العديدة التى نعتمد عليها فى كيمياء الفصل، وسوف تعتمد الوفرة المستقبلية للعديد من العناصر الهامة المذكورة فى جدول ٤ ـ جـ ـ ١ ـ إن عاجلا أو آجلا ـ على تطوير عمليات تنقيب كيميائية للمناجم، أو عمليات الفصل التى تسمح لنا باستخدام خامات محلية ذات درجة جودة منخفضة، ومحاليل

الأملاح الموجودة فى الآبار الحرارية الأرضية. وسوف تتطلب هذه التطورات تقدم البحوث فى جبهة عريضة، وتركز أساسا على تأثير المذيبات، وكل خواص الحالة السائلة التى تؤثر فى قوة المذيب.

الكيمياء النووية Nuclear Chemistry

لعب الكيميائيون منذ أيام "كورى"، دورا أساسيا فى الاستكشاف الأصلى للنشاط الإشعاعى، والخواص النووية، وكذلك فى التطبيقات النووية فى مجالات أخرى. وبالتالى فلقد ذهبت جائزة نوبل لعام ١٩٤٤ لاكتشاف الانشطار النووى إلى كيميائى هو "أوتو هان". وبعد ذلك ذهبت جائزة نوبل لعام ١٩٥١ مناصفة بين الكيميائى "جلين سيبورج" والفيزيائى "ادوارد ماكميلان" الذى تعاون معه لاكتشاف أول عناصر ما بعد اليورانيوم فى الجدول الدورى للعناصر - نبتونيوم وبلوتونيوم. ولقد اعتمدت أغلب التطورات فى فهمنا لنواة الذرة، بشدة على مهارات الفزيائيين والكيميائيين ووسائلهم المكملة لبعضها بعضا. وبالإضافة إلى ذلك، فقد تبوأ أناس تعلموا ككيميائيين نوويين فى الأغلب - وسيظلون يتبوأون ريادة تطبيقات الطرق النووية والظواهر النووية فى هذه المجالات المتباينة مثل البيولوجيا، والفلك، والجيولوجيا، والمعمار، والطب - إلى جانب المجالات العديدة للكيمياء. وبالتالى فإن تأثير الكيمياء النووية متداخل مع التخصصات الأخرى بشكل واسع.

دراسات الأنوية وخواصها

Studies of Nuclei and Their Properties

لقد تم تحقيق تطورات خاصة مثيرة فى تحديد معارفنا للأصناف النووية والكيميائية الموجودة فى النهاية القصوى للجدول الدورى للعناصر. ففى الأعوام الخمسة عشر الأخيرة تم تحضير العناصر من ١٠٤ - ١٠٩ والتعرف عليها؛ وذلك باستخدام الطرق الكيميائية البارعة التى تم توجيهها للتعامل مع فترات نصف حياة قصيرة جدا لهذه الأصناف (تصل إلى ميلليثانية). وبالإضافة إلى اكتشافات هذه العناصر الجديدة، فلقد تم العثور على نظائر عديدة جديدة لعناصر أخرى تلى اليورانيوم، ولقد لعبت دراسة خواصها النووية دورا حيويا فى تطوير فهمنا لانحلال جسيمات ألفا، والانشطار النووى، والعوامل التى تتحكم فى الثبات النووى. ولقد كانت بحوث الانشطار النووى على وجه الخصوص مثمرة بشكل كبير. وعلى سبيل المثال فإن "الجدول النووى الدورى للعناصر" يتعرف على تراكيب بروتون - نيترون ثابتة خصوصا ("الأغلفة المغلقة closed shells") ، أحدهما هو نظير القصدير 132Sn (٥٠ بروتونا و ٨٢ نيترونا). وبسبب تغيير هذه النواة - ولو حتى بمكون نووى واحد - تغيرا مثيرا فى سلوك الانشطار النووى، فى كل من توزيع نواتج الانشطار التى تم الحصول عليها، وطاقاتها الحركية. وبالإضافة إلى ذلك فلقد أدت دراسة النظائر المنشطرة آنيا من بين أثقل

العناصر، إلى التحقق الهام من أن طاقة الوضع لأسطح هذه الأنوية لها مجالان ثابتان على وجه الخصوص. ولقد فتح ذلك - بالتالى - الطريق إلى سبيل جديد لإجراء الحسابات الخاصة بهذه الأسطح - وهو مايطلق عليه طريقة تصويب الغلاف.

ومن الواضح أن هناك مزيدا من الاستكشافات لحدود الثبات النووى، عند كل من النهاية القصوى للأنوية المعروفة حاليا، وعند الجوانب الغنية بالنيترونات، والفقيرة بالنيترونات، لمجال الثباتية المحدد بالأنوية المستقرة الموجودة فى الطبيعة. وتبشر آليات التفاعل النووية المكتشفة حديثا – التى تعتمد على تعجيل نواة ثقيلة كجزيىء تصادمى – بإمدادنا بمزيد من نظائر العناصر التى يفوق عددها الذرى المائة والغنية بالنيترونات، ولها فترة حياة أطول (دقائق إلى ساعات). ولابد أن يفتح ذلك الطريق لدراسات تفصيلية لكيمياء هذه العناصر المثيرة للاهتمام فى نهاية مجموعة الأكتينيدات وما يليها. ولم يسفر التنقيب عما يسمى بالعناصر "فائقة الثقل"، أى الأصناف النووية الواقعة فى "جزيرة الثبات" المتنبأ بها، أو بالقرب منها - حول العدد الذرى ١١٤ وعدد النيوترونات ١٨٢ - عن أى نجاح بعد، إلا أن هذا الهدف المثير مازال تتم ملاحقته.

استكشاف الفضاء

Space Exploration

لقد تم توضيح المدى الواسع لتطبيقات الطرق النووية فى استكشاف القمر، وكواكبنا المصاحبة، خلال العقدين الماضيين. فلقد أمدتنا، على سبيل المثال، رحلة المركبة الفضائية "سيرفايور surveyor" غير المأهولة بإنسان إلى القمر، بأول تحليل كيميائى للقمر. فلقد وظفت إحدى الطرق التحليلية التى طورت حديثا مستخدمة نظير ترانس اليورانيوم [مابعد اليورانيوم] المخلق ^{242}Cm. ولقد تعرف التحليل على كميات تبلغ مايزيد عن تسعين فى المائة من مجموع الذرات فى ثلاثة مواقع على سطح القمر تم تحديدها. ولقد أمدتنا هذه التحاليل – التى تأكدت فيما بعد بالعمل على العينات المرتجعة من القمر - بإجابات على أسئلة جوهرية حول تركيب القمر وتاريخه الجيوكيميائى. كما لعبت الطرق النووية أيضا دورا رئيسيا فى التحليل الكيميائى الذى تم إجراؤه بواسطة رحلات مركبات الفضاء السوفيتية غير المأهولة بإنسان إلى القمر، وكذلك فى التجارب التى صممت للبحث عن حياة على سطح المريخ بواسطة رحلات مركبة الفضاء "فايكنج Viking". وبالمثل فلقد اعتبر التعرف على توزيعات النظائر فى تحليلات عينات القمر والنيازك المرتجعة نتائج هامة مكنتنا من استيضاح تاريخ القمر والكواكب.

التركيب النظائرى Isotopic Composition

منذ اكتشاف التركيب النظائرى للعناصر الكيميائية، افترض أن هذا التركيب ثابت أساسا فى جميع العينات، وهو افتراض يقدم الأساس لتحديد الأوزان الذرية. ولقد تضمنت الاستثناءات الوحيدة عناصر ذات نظائر مشعة طويلة العمر. وعلى الرغم من ذلك قام الإنسان منذ عام ١٩٤٥ بالتأثير فى الأوزان الذرية للعديد من العناصر مثل الليثيوم Li، والبورون B، واليورانيوم U، تحت بعض الظروف. والأهم من ذلك، فقد اكتشف أن النظام الشمسى لا يتكون من خليط متجانس من النظائر للعناصر الكيميائية، فلقد لوحظ - حتى بالنسبة لعنصر وفير مثل الأكسجين - وجود تغيرات فى وفرة النظائر فى أجزاء مختلفة للنظام الشمسى. ولقد تم الآن تأكيد هذه التغيرات النظائرية للعديد من العناصر الكيميائية، وأعطت ايحاءات للعمليات التى كونت هذه العناصر الكيميائية، وكذلك للظروف التى وجدت عند ولادة النظام الشمسى.

ولقد تم اكتشاف تباين نظائرى شديد ومحير فى اليورانيوم فى عينات خام من منجم أوكلو فى الجابون (غرب افريقيا) فى عام ١٩٧٢. فلقد أدى الوجود المنخفض بشكل غير عادى لليورانيوم ٢٣٥ فى هذه الخامات إلى الخلاصة المدهشة بأن الطبيعة قد قامت بطريق الخطأ - منذ ٨ر١ بليون عام قبل أول مفاعل نووى صنعه الإنسان بتركيب مفاعل لانقسام اليورانيوم فى افريقيا! ولقد أمكن تحقيق هذا المفاعل بواسطة التركيزات المرتفعة لليورانيوم ^{235}U (ثلاثة بالمائة فى ذلك الوقت بدلا من نسبة ٧ر فى المائة الموجودة اليوم). ولقد أثبتت تحليلات قياس طيف الكتلة لعناصر مختلفة عديدة فى خامات أوكلو تصنيف التراكيب المتناظرة بما لا يدع مجالا للخطأ كنواتج انشطار نووى. كما جعلت من الممكن أيضا استنباط خواص هذا المفاعل مثل السريان الكلى للنيترونات (٥ر١ × ١٠^٢١ نيترون سم^-٢)، ومستوى الطاقة (~ ٢٠ كيلو وات)، ومدى بقاء التفاعل المتسلسل قائما معتمدا على ذاته (~ ١٠^٦ سنة). وهناك نتيجة عملية هامة من دراسات أوكلو وهى أن أغلب نواتج الانشطار النووى وكذلك عناصر ترانس اليورانيوم [بعد اليورانيوم] الناتجة فى المفاعل لم تهاجر بعيدا جدا خلال ٨ر١ بليون سنة. ولقد كان لذلك صلة واضحة بإمكانية احتواء نواتج النفايات النووية لمدى طويل فى التكوينات الجيولوجية.

الكيمياء النووية فى الطب

Nuclear Chemistry in Medicine

يتم تنفيذ حوالى عشرين مليون عملية طبية نووية سنويا فى الولايات المتحدة الأمريكية (علاج الغدة الدرقية باليود المشع هو أحد الأمثلة). ويعتمد التطور فى الطب النووى بدرجة حساسة على البحوث فى الكيمياء الإشعاعية والنووية. وعلى سبيل المثال، فإن التقدم الهائل فى معارفنا بكيمياء عنصر التكنيتيوم

[التكنيشيوم] فى العقد الماضى سوف يؤدى بوضوح إلى تطبيقات أكثر فعالية للتكنيتيوم ^{99}Tc النشط إشعاعيا. وهذه هى أكثر الأنوية المشعة استخداما، لأن الخواص الكيميائية لمركبات التكنيتيوم تعطيها نشاطا علاجيا. فعلى سبيل المثال، يميل التكنيتيوم إلى التركيز فى العظام وخصوصا تلك المصابة بالسرطان، مما يمدنا بقوة تشخيصية هامة.

وهناك مثال آخر هام، هو تطوير طرق سريعة خصوصا لإدماج نظائر قصيرة العمر - التى تشع بوزيترونات - فى تراكيب جزيئية. ويوجد مثالان لذلك : نظير الكربون ^{11}C ذو فترة نصف العمر ٢٠ دقيقة، ونظير الفلور ^{18}F ذو فترة نصف العمر ١١٠ دقيقة ، ولقد تم إنتاج كليهما من خلال التصادم فى داخل السيكلوترون. ويتم وضع هذه الأنوية بعدئذ فى مركبات مثل ^{18}F-2-deoxy-2-fluoro-D-glucose (^{١٨}Fـ ٢ - دى أوكسى - ٢ - فلورو - د - جلوكوز)، و ١–^{11}C حمض البالمتيك 1- ^{11}C palmetic acid فى زمن قصير بدرجة تكفى للسماح باستخدامها فى التصوير الورمى لانبعاث البوزيترون (PET)، وهى شبيهة للتصوير الورمى للأشعة السينية (.CAT scan) وتجد طريقة البوزيترون تطبيقات اكلينيكية جديدة فى دراسات الجهاز العصبى والقلب المعروفة باسم علم العصبيات، وعلم دراسة القلب ووظائفه وأمراضه.

وتوجد للنظائر الثابتة - بالمشاركة مع طيف الرنين النووى المغناطيسى NMR - تطبيقات هامة فى الطب أيضا. وباستخدام العناصر الاستشفافية من ^{13}C, ^{2}H, ^{15}N, ^{17}O، سوف يسمح تحليل طيف الرنين النووى المغناطيسى للإنسان بنظرة ثاقبة جديدة على الطبيعة الجزيئية للأمراض، ويقدم طريقة غير ضارة لاكتشافها المبكر، كما يجعل من الممكن إجراء دراسات لعمليات الأيض فى الكائنات الحية. ولقد أدى ذلك إلى واحد من أكثر التطورات إثارة فى السنوات الأخيرة القليلة؛ وهو تصوير الأجسام الكبيرة. ويقوم الكمبيوتر فى هذه الطريقة بتخزين إشارات الرنين النووى المغناطيسى التى تنتج حين يتم تحريك جسم كبير - مثل الإنسان - ببطء خلال المجال المغناطيسى لموضع عينة الرنين النووى المغناطيسى. ويقوم الكمبيوتر عندئذ بإعادة بناء صورة ثلاثية الأبعاد للجسم مبينا موضع وتركيزات الذرات المحلية التى يتم قياس رنينها النووى المغناطيسى. وبالتالى فإنه يمكن مسح وجود العناصر الرئيسة وشكلها الكيميائى فى أعضاء آدمية كاملة فى مرضى أحياء. ولقد كان من المستحيل مجرد الحلم بهذه الطرق القوية - غير المنهكة - منذ ١٥ عاما مضت، فلقد نهضت لتستجيب لمتطلبات تتمثل فى القدرة - من خلال الرنين النووى المغناطيسى - على دراسة جزيئات بيولوجية تكبر باضطراد، ونظم بيولوجية فاعلة.

Chemical & Engineering News

"Vibrational Optical Activity Expands Bounds of Spectroscopy" by S.C. Stinson (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 21-33, Nov. 11, 1985.

"Progress Reported in Coupling LC and MS" (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 38-40, May 20, 1985.

"New Chromatography Columns Cut Need for Sample Preparation" by W. Worthy (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 47-48, Apr. 29, 1985.

"New Methods for Trace Analysis of Manganese" (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 56-57, Jan. 14, 1985.

"Microsensors Developed for Chemical Analysis" (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 61-62, Jan. 14, 1985.

"New Laser System Far Surpasses Mass Spec for Surface Analyses" by W. Worthy (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 20-22, Oct. 8, 1984.

"New Detectors for Microcolumn HPLC" (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 39-42, Sept. 17, 1984.

"New Methods Shed Light on Surface Chemistry" (C.& E.N. staff), vol. 61, pp. 30-32, Sept. 12, 1983.

"Archeological Chemistry" by P.S. Zurer, vol. 61, pp. 26-44, Feb. 21, 1983.

الفصـل الخامـــس

الأجهزة فى الكيمياء

Instrumentation in Chemistry

ترجع جذور كل المعارف العلمية إلى قدرتنا على ملاحظة العالم من حولنا وقياسه. وبالتالى فإن العلم يستفيد بشدة حين تجيىء إلى الساحة أجهزة قياس أكثر حساسية. وهذا هو الحال فى الكيمياء اليوم.

وسوف نتعرف المناقشات التالية على عدد من الطرق التجهيزية الفعالة، التى أصبحت من أدوات الباحثين الكيميائيين اليومية. وسوف نركز على قدرة الأجهزة اليوم، ومدى تغيرها خلال العقد أو العقدين الماضيين.

ضوء الليزر الوميضى

A lazer Fashlight

ضوء الليزر الوميضى! يذكرك بشيىء قادم من "باك روجرز" أو "ستار ترك"! ومـاذا يمكن أن يكون ذلك؟ حسنا، لكى نجذب ذلك إلى أرض الواقع دعنا نفكر أولا فى ماهية الليزر، ثم نحوله عندئذ إلى ضوء وميضى.

والليزرات هى مصادر ضوء خاصة جدا ، فهى تخرج أشعة حادة مثل سن قلم الرصاص، لها لون صاف، وبالغة الشدة لدرجة أنه يمكن استخدامها لقطع أشكال من الحديد، كما يمكن تركيزها بدرجة حادة حتى أنها تصبح أمضى من مبضع الجراح فى ترقيع القرنية فى عينك. وهى تستطيع، فى النهاية، أن تعطى نبضات ضوئية لها زمن قصير يبلغ جزء من مليون مليون جزء من الثانية! وهو ما يسمى بالبيكوثانية. ويستطيع الكيميائيون الآن - باستخدام غطاء عدسة يتحرك بهذه السرعة - تصوير أسرع التغيرات الكيميائية المعروفة.

ولكن كيف تعمل الليزرات؟ يبدأ الأمر كله بمجموعة كاملة من الذرات أو الجزيئات مستعدة جميعا لتبعث ضوءا له نفس اللون تماما. وعادة ماتمتص الذرات والجزيئات الضوء، ولا تشعه ، ولذلك فإنه يتعين علينا بطريقة ما أن نضخ فيها طاقة لحثها على إشعاع الضوء بدلا من امتصاصه، وهذا مايسمى "الانقلاب التعدادى". وبمجرد أن نصل إلى الانقلاب التعدادى فهناك بعض الاحتيالات التى يجب عملها بالمرايا لنجعل الليزر يخرج منها - ولكن لا يتعين علينا الدخول فى كل التفاصيل.

والآن كيف نقوم بضخ هذه الجزيئات حتى نحصل على هذا الانقلاب التعدادى؟ أحد الطرق الجيدة لعمل ذلك هى استخدام الطاقة الكهربية، كما نفعل فى الضوء الفلورى، وهذا هو ماقد تفعله لتضييء دولابا مظلما لتبحث عن حذائك المفقود. ويتم ذلك بشكل طيب طالما أن لديك سلك توصيل طويل بدرجة كافية. ولكن فكر فى البحث عن رافع سيارتك [كوريك] فى الحقيبة بمؤخرة السيارة حين يفقد الإطار هواءه على طريق سفر مظلم. هنا يصبح الضوء الوميضى معاونا.

تأتى الطاقة - فى الضوء الوميضى - من تفاعل كيميائى، وهذه هى كل حكاية البطاريات. فهل نستطيع استخدام تفاعل كيميائى لضخ ليزر، وإذا كان الأمر كذلك فإنه سيصبح "ليزر كيميائى"، وهو ضوء الليزر الوميضى الخاص بنا. إلا أن ذلك يتطلب تفاعلا كيميائيا ينتج انقلابا تعداديا. ولقد قادت محاولة التعرف على وجود مثل هذه التفاعلات الكيميائيين إلى اكتشاف أول ليزر كيميائى. وبالطبع فإن معرفة التفاعلات الكيميائية

التى تستطيع أن تشع ضوءا تعتبر بالكاد خبرا، فالشموع تقوم بذلك طوال الوقت، وفكر فى القطرب أو اليراعه - فهو (أو هى) يستطيع أن يقوم بذلك دون الحاجة إلى سلك توصيل. وتظهر هذه الإشعاعات أن التفاعل يتبع مسارات خاصة، وحين يتم إطلاق الطاقة، فإن هذه المسارات التى تم تفضيلها قد تكون طريقة عظيمة للحصول على الانقلاب التعدادى.

ولقد كانت المفاجأة - على الرغم من ذلك - أن الليزرات الكيميائية لم تكتشف بالنظر إلى اللهب الباهر، أو بتقليد القطرب، فلقد تم اكتشاف أن الليزرات الكيميائية تعمل بأحسن حال فى مجال الأشعة تحت الحمراء، حيث لا تستطيع العين الآدمية أن تبصر، ويوجد هذا المجال الطيفى حيث تستطيع الذبذبات الجزيئية أن تجعل الجزيئات تمتص الضوء أو تشعه. ولقد تعلمنا من هذه الليزرات أن عددا قليلا من التفاعلات تفضل مسارات التفاعلات التى تضع أغلب الطاقة المتاحة فى حركات اهتزازية للنواتج النهائية. ومازال من غير الواضح لماذا يحدث ذلك، إلا أننا نحاول التوصل إلى السبب. وما زال لدينا - فى نفس الوقت - مجموعة كاملة من الليزرات الكيميائية الجيدة، وهى قد تكون فى غاية الكفاءة، مما جعل ليزرا كيميائيا واحدا على الأقل مرشحا ليكون الثقاب الذى يشعل الحريق النووى [اللازم] للاندماج النووى. وإذا نجح ذلك، فإن الليزرات الكيميائية سوف تساعدنا فى الحصول على طاقة نووية "نظيفة" لباقى الوقت. كما تستطيع الليزرات الكيميائية أن تكون شديدة جدا [فى غاية الكثافة] أيضا كما ظهر بواسطة ليزر لهب الفلور - هيدروجين. ومافائدة ذلك؟ حسنا ذلك يرجعنا إلى باك روجرز، وستار ترك، وحرب النجوم. وإذا كنت تريد ليزرا فى الفضاء الخارجى، فإنك ستحتاج إما إلى ليزر كيميائى أو إلى سلك توصيل طويل بشكل خيالى.

وماذا بعد؟ مازلنا خلف هذا القطرب.



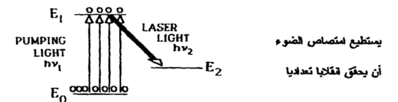
٥ – أ : التجهيزات لدراسة التفاعلات الكيميائية

V- A: Instrumentation for Study of Chemical Reactions

أشار الفصل الرابع – أ، إلى أن استخدام الكيميائى لأحدث التجهيزات يمكنه من فحص العمليات الكيميائية - حتى أسرعها - بتفصيلاتها الدقيقة. ونشهد قفزة كمية للأمام فى فهمنا للعوامل التى تتحكم فى معدلات التفاعلات الكيميائية. ومن بين الأدوات المسئولة عن هذا التقدم السريع الليزرات، والكمبيوترات، والأشعة الجزيئية، والسنكروترونات، كما توجد فى الأفق الليزرات حرة الإلكترونات. وسوف نعرض لكل منها على التوالى.

الليزرات Lazers

لقد تمت مناقشة "ضوء الليزر الوميضى" فى الصفحات السابقة، ولكى يعمل الليزر فإنه يحتاج إلى انقلاب تعدادى يكون فيه عدد الجزيئات التى لديها طاقة كافية لتشع الضوء أكبر من عدد الجزيئات المستعدة لامتصاص الضوء. وللمحافظة على هذا الانقلاب ، فإنه يتعين حقن الطاقة بطريقة ما [لهذا التعداد]. وهناك بعض التفاعلات الطاردة للطاقة التى تفعل ذلك (مفضية إلى ليزرات كيميائية)، ولكن يمكن حقن الطاقة بطرق أخرى. وأبسط طريقة لحقن الطاقة هى من خلال التشعيع بمصدر ضوئى تقليدى. إلا أنه من المحتمل أن يكون تزويد الطاقة الكهربية هو أنسب الطرق لتحقيق انقلاب تعدادى، ولا يحتاج الجهاز الذى يقوم بذلك أن يكون مختلفا كثيرا عن تجهيزات الاستشعاع الفلورى.

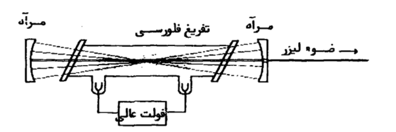


يستطيع امتصاص الضوء أن يحقق انقلابا تعداديا

وأيا كانت طريقة تزويد الطاقة (طريقة "الضخ")، فإن الخصائص الاستثنائية لضوء الليزر تنبع من "الإشعاع المثار" الذى يمكن اعتباره وكأنه عكس امتصاص الضوء. ويستطيع فوتون من الضوء يحتوى على الطاقة المطلوبة تماما لإثارة الجزيىء من مستوى طاقة إلى مستوى طاقة آخر أعلى، أن يتسبب فى إثارة إشعاع فوتون آخر من جزيىء فى مستوى الطاقة الأعلى فعلا. ويتحول الفوتون الثانى الذى تم الحصول عليه

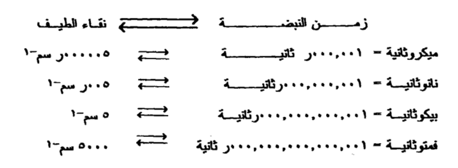
بهذه الكيفية ليكون ("متوافقا" [منسجما]) فى نفس الطور تماما مع الموجه الكهرومغناطيسية للفوتون الأول الذى بدأ كل هذه العملية. ويعطى هذا التوافق الليزرات خواصها المميزة، فهو المسئول - على سبيل المثال - عن حدة التركيز التى سمحت لنا بأن نعكس شعاع ليزر "كشاف" من مرآه موضوعة على سطح القمر بواسطة رواد فضاء السفينة أبوللو.

وتتمثل باقى ملامح جهاز الليزر فى مجموعة من المرايا المركزة بدقة، والتى تحرك أى إشعاع مثار جيئة وذهابا عدة مرات خلال الانقلاب التعدادى. وتسمى هذه المرايا بفجوة ضوئية، وهى تسمح بتراكم المزايا الخاصة لضوء الليزر وتسبب حدوثها.



ليس من الضرورى أن يكون الليزر معقدا

وتجلب الليزرات إلى أذهاننا صورة شعاع ضوء باهر يقطع بسهولة لوحا من الحديد، أو يلمع بشدة فى الفضاء. إلا أنه بالنسبة للمشتغل بالعلم، فإن جمال الليزر يكمن فى قدرته على تقديم **ضوء بالغ الشدة، بالغ القوة وطيف بالغ النقاء و/أو مدى زمنى بالغ القصر**. وبالنسبة لتجربة ما، فإن تصميم الليزر يتحدد بأحد هذه الملامح التى لها أهم قيمة بالنسبة للتجربة التى يتم القيام بها، وعادة مايكون ذلك على حساب التضحية بالملامح الأخرى. ويتم فرض بعض هذه المقايضات من خلال مبدأ اللايقينية [الارتياب]. وهذا الفرض الأساسى لميكانيكا الكم يقرر أن زمن دوام نبضة الضوء يتناسب مع نقاء الطيف ويحده. وبالتالى فإن مبدأ اللايقينة يخبرنا بأنه إذا كانت لدينا نبضة قصيرة بمقدار بيكوثانية واحدة (١٠^-١٢ ثانية) فإنه سيكون هناك لايقينية فى التردد (أى اللون) بمقدار يبلغ ٥ سم^-١ (خمسة أعداد موجية) على الأقل. وبهذا القدر من الانتشار التذبذبى، تفقد أغلب المعلومات عن الدورانات للجزيئات الغازية. وعلى الصعيد الآخر، إذا كان هناك احتياج لخط يبلغ اتساعه ٠.٠٠٥رسم^-١ لكشف حالات دوران فردية، فإنه يتحتم اختيار الجزيىء محل الاهتمام بنبضة ضوئية يبلغ طولها نانوثانية واحدة (١٠^-٩ ثانية) على الأقل. ويحرمنا هذا التحديد من معلومات زمنية حول أصناف أو أحداث لها عمر أقصر من مجس النانوثانية.



زمن النبضة يحد من دقة الذبذبة والعكس.

التطورات فى العقد الأخير

Developments in the Last Decade

لقد وقعت ثلاثة تطورات هامة وحاسمة فى تقنية الليزر خلال حقبه السبعينيات، ولقد كان لها تأثير عظيم فى الكيمياء ، وكان **التطور الأول** هو أن أنواعا عديدة من الليزرات القابلة للتوليف قد طورت حتى أصبحت متوفرة تجاريا. و"الليزر القابل للتوليف" هو الذى يمكن اختيار لونه (طوله الموجى) طبقا للحاجة. وكلما اتسع مدى الطيف الذى يستطيع الليزر أن يعمل فيه ، كلما زادت قيمته كأداة بحث. ولقد كان أكثر هذه الليزرات أهمية ليزر الصبغة، الذى أعطى لونا مستمرا مولفا فى كل المدى المرئى للطيف، بالإضافة إلى جزء بسيط أبعد من ذلك فى مدى الأشعة تحت الحمراء القريبة [من الضوء المرئى]، والأشعة فوق البنفسجية القريبة [من الضوء المرئى]. والصبغات هى مركبات كيميائية يتسبب لونها الشديد فى امتصاصها للضوء بكفاءة لدرجة تمكنها من أن تشع ضوء ليزر متناسق. أما **التطور الثانى** فهو اختراع ليزرات فوق بنفسجية ذات كفاءة عالية مما جعل المجال فوق البنفسجى الهام كيموضوئيا - عند أطوال موجية أقصر من ثلاثمائة نانومتر - فى متناول أيدى العلماء، ويشمل ذلك "ليزرات الأكسيمر" التى تعتمد على الضوء المشع من جزيئات تكونت من متفاعلات مثارة إلكترونيا، ومثال ذلك هو ليزر فلوريد الكريبتون. والكريبتون هو غاز خامل لا يكون روابط فى حالته المستقرة. إلا أنه عند إثارة أحد الكتروناته التكافؤية، فإن ذرة الكريبتون الناتجة يكون لها كيمياء الروبيديوم. وبالتالى فإن الجزيىء المتكون بين الكريبتون، Kr، والفلور، F، يكون له قوة الربط والثباتية مثل فلوريد الروبيديوم .RbF وهذا عامل مرغوب فى تراكم التركيز للوصول إلى الانقلاب التعدادى حتى يمكن أن يشع ضوء الليزر. ولقد كان **التطور الثالث** هو اكتشاف طرق لتشغيل الليزر أعطت نبضات ضوئية لها فترة دوام قصيرة: بيكوثانية واحدة أو أقل.

	كريبتون (حالة غير مثارة)	electron collision ⟶	كريبتون (حالة مثارة)	روبيديوم (حاله غير مثارة)
5s	○		⊘	⊘
4p	⊗ ⊗ ⊗		⊗ ⊗ ⊘	⊗ ⊗ ⊗
4s	⊗		⊗	⊗
3d	⊗⊗⊗⊗⊗		⊗⊗⊗⊗⊗	⊗⊗⊗⊗⊗

$$Kr^{*}(gas) + F_2(gas) \longrightarrow (KrF)^{*}(gas) + F(gas)$$

$$Rb(gas) + F_2(gas) \longrightarrow RbF(gas) + F(gas)$$

بعد الإثارة ، يتفاعل الكريبتون مثل الروبيديوم ، مما يجعل ليزرات الأكسيمر ممكنة

وفى عام ١٩٧٠، لم يكن ليزر الصبغة الممكن توليفه قد وجد بعد إلا لإشباع الشغف المختبرى. وفى مطلع عقد الثمانينات، أصبح لدى كل معمل كيمياتى بحثى - تقريبا – أكثر من مصدر ليزر قابل للتوليف. ويمكن تشغيل الليزرات المولفة الآن بطريقة مناسبة على مدى الطول الموجى من أربعة ميكرونات (٤٠،٠٠٠ أنجستروم) فى مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ١٦٠٠ أنجستروم فى مجال الأشعة فوق البنفسجية، الذى يتجاوز الطول الموجى الذى يصبح عنده الهواء معتما (أى أنه فى المدى الذى يطلق عليه "المجال فوق البنفسجى المفرغ"). إن آخر ماتم التوصل إليه فى المرحلة الحالية فعليا - هو وجود الليزرات التى يمتد مدى طولها الموجى إلى مابعد عشرين ميكرونا (٢٠٠،٠٠٠ أنجستروم) فى مجال الأشعة تحت الحمراء، وحتى أقل من ألف أنجستروم فى المجال فوق البنفسجى المفرغ.

تطبيقات كيميائية

Chemical Applications

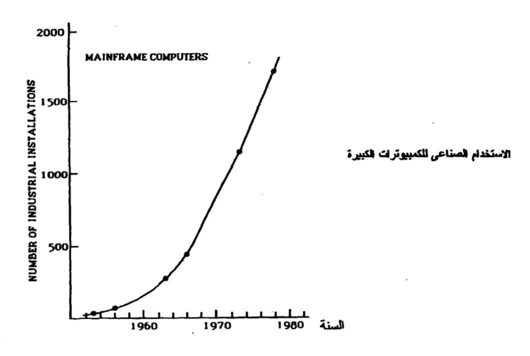
يسرد جدول ٥ – أ – ١ العديد من التطبيقات الكيميائية لليزرات، ومن المهم أن نلحظ أن أغلب الليزرات القوية غير قابلة للتوليف باستمرار، فهى لديها خرج محدد من الأطوال الموجية، وهى مفيدة إلى أقصى حد فى دراسة المواد الصلبة التى تمتص عادة مدى واسعا من الأطوال الموجية للضوء. وتعتبر المصادر القابلة للتوليف مهمة لأغلب التطبيقات الكيميائية بدرجة مذهلة، وعادة مايتم إثارة هذه الليزرات بواسطة مصدر آخر قوى: هو ليزر وحيد التردد. ويعتبر الحصول على أنسب نظام ليزر ضرورة أساسية للعمل فى العديد من جبهات البحث الكيميائى شديدة الإثارة .

جدول ٥ – أ – ١ : بعض مجالات البحوث المستخدمة لليزر

المجـــــال	تطبيقـــات البحـــوث	الليزر المستخدم
الكيمياء الضوئية	أبحاث الطاقة الشمسية ، التخليقات الضوئية	أكسيمر ، صبغة
فصـل النظائر	يورانيوم ، تنقية نظير البلوتونيوم	اكسيمر ، صبغة ، TEA CO_2
امتصاص ذرى، استشعاع فلورى	تحليل العناصر ضئيلة التركيز ، مراقبة البيئة	أيون مستمر ، مركز لونى
تشخيص الاحتراق	مجسات اللهب ، الانفجارات	الحالة الجامدة ، صبغة
تحليل غاز الغلاف الجوى	متابعة العمليات الصناعية	صمام ثنائى شبه موصل
تصنيف الخلايا البيولوجية	تمييز الخلايا وفصلها	ليزر أيونى
تبييض الخلايا	الكيمياء الضوئية فى الخلايا البيولوجية	ليزر صبغة
كيناتيكية الميكروثانية (١–١٠٠)(×١٠^-٦^) ثانية	تثبيط الطور الغازى ، التفاعلات الكيميائية	صبغة وميض الضوء ، TEA CO_2 ، كيميائى
كيناتيكية النانوثانية ١٠^-٦^ – ١٠^-٩^ ثانية	زمن حياة الحالة المثارة ، التفاعلات السريعة جدا	الحالة الجامدة ، اكسيمر
كيناتيكية البيكوثانية ١٠^-٩^ – ١٠^-١٢^	تثبيط حالة الالكترونات السريعة ، التآكل المتوافق فى السوائل	أيونى ، حالة جامدة
كيناتيكية ماتحت البيكوثانية < ١٠^-١٢^ ثانية	تثبيط الاهتزازات فى الجوامد والسوائل	أيونى ، حالة جامدة

الكمبيوترات[الحواسيب] Computers

لقد واكب استخدام الكيميائيين للكمبيوتر التطور الهائل الذى مر به خلال العقود الثلاثة الأخيرة، وانعكس حجم هذا النمو فى عدد التركيبات الصناعية لأضخم أجهزة كمبيوتر IBM خلال نفس هذه الفترة. ففى منتصف فترة الخمسينيات، كان هناك عشرون أو ثلاثون من مثل هذه الآلات (IBM 701s)، وفى منتصف حقبة الستينيات بلغ عدد النظم الأكثر قوة 7094 ,360 نحو ثلاثمائة وخمسين، ويوجد اليوم نحو ألف وسبعمائة تركيب صناعى من .IBM 3033s كما صاحب هذا النمو العددى زيادة مشهودة فى قوة الكمبيوتر.



الاستخدام الصناعى للكمبيوترات الكبيرة

ويمكن رؤية مدى استفادة الكيميائيين من هذا النمو بمقارنة عمليتين حسابيتين تمثلان علامة على الطريق. فلقد ظهرت أول حسابات نظرية بالنسبة للجزيئات عديدة الذرات بنيت على معادلة "شرودنجر" الموجية بدون أى افتراضات للتبسيط (حسابات بدائية/حسابات من المصادر الأولية) فى حقبه الستينيات. وكانت لدراسة الدوران حول رابطة الكربون - كربون فى الإيثان C_2H_6 أهمية خاصة، فعندما تدور ذرات الهيدروجين عند أحد الأطراف متجاوزة ذرات الهيدروجين فى الطرف الآخر ترتفع الطاقة إلى أقصاها. وحتى نعلم مدى ارتفاع هذا الحاجز الدورانى الداخلى، فلقد بنيت الحسابات النظرية (طريقة "المجال ذاتى الاتساق") على أساس مجموعة من ١٦ دالة.

ويمكن مقارنـة ذلك لإظهـار التبـاين بدراســة حديثـة مشـابهة لديكـاميثيل الفيروســـين $[C_5(CH_3)_5]_2Fe$ decamethyl ferrocene، استخدمت مجموعة أساسية من ٥٠١ دالة. وحيث أن مثـل هـذه الدراسـات تتطلـب جهدا حسابيا يتناسب مع القوة الرابعـة لعدد العمليـات الأساسـية ، فـإن حسـابات الديكـاميثيل فيروسـين تتطلـب (٥٠١/١٦)٤ أو حسابات تزيد مليون مرة عن حسابات مشكلة الإيثان!

جدول ٥ – أ – ٢ : سرعات الحسابات النسبية لمستويات الكمبيوتر

الحســـــــاب	مثـــــــال	السرعة النسبية
الكمبيوترات الصغيرة الفائقة السرعة	DEC VAX 11/780	(١)
الكمبيوترات الكبيرة (المركزية)	IBM 3033 Main frames	١٠ – ١٥
الكمبيوترات الفائقة السرعة	CRAY IS Super computers	٨٠ – ١٢٠

الكمبيوترات الصغيرة فائقة السرعة

Superminicomputers

لقد أصبح هذا المستوى من الكمبيوترات هو حصان التشغيل فـى الكيميـاء، فـإن أجهـزة مثـل DEC VAX 11/780 يمكن مقارنتها بأكبر أجهزة الكمبيوتـر المركزيـة فـى العـالم والتـى كـانت موجـودة فـى أواخـر حقبـة الستينيات. فلقد أحدثت ثـورة فـى الحسـابات فـى الكيميـاء بسـبب سـعتها الهائلـة، وسـرعتها العاليـة، وتكلفتهـا المنخفضـة التى يصل مداها الآن ما بين ثلثمائة ألف – ستمائة ألف دولار.

شهدت العشرون عاما الأخيرة أيضا ثلاثة أطوار تقدم هامة فـى استخدام الكمبيوتـر فـى تجـارب الكيميـاء. ففى الأول ـ **طور إدخال أجهزة الكمبيوتر** ـ أدى التقدم فى كل من البنية الجـامدة hardware وبرامـج التشـغيل software إلى تحسين قدرتنا بشدة على تجميع البيانات (data aquisition تراكم امتـلاك البيانـات). ثـم **طـور التحول الآلى [الميكنة] automation** الذى زاد من إمكانية التحكم فى التجـارب مـن خـلال متابعـة مستمرة للعوامل الحساسة ، وفى النهاية **طور "هندسة المعرفة"** الذى أدى ـــ فـى عصـر تقـوم فيـه الكمبيوتـرات بمهـام رفيعة المستوى ـ إلى تفسير المعلومات التى تم جمعها.

تقدم مليون مرة فى عقدين

$\left(\frac{501}{16}\right)^4 \approx 10^6$

الايثــان
١٧ دالة

ديكا ميثيل الفيروسين
٥٠١ دالة

وهناك مثال ممتاز هو تحويل فورييز الحسابى، الذى يمكننـا مـن تسـجيل بيانـات طيفيـة علـى مـدى زمنـى طويل، ليتم بذلك تحقيق إظهار تباينى طيفى عال. وحيث أن ذلك التحويل الحسابى يسمح بالإحساس بإشـارات ضعيفة إلى حد مـا، فهو يستخدم الآن بطريقـة نمطيـة لتسـجيل إشـارات الرنيـن النـووى المغناطيسـى لـذرة الكربون ١٣ 13C NMR ، ولتحويل الأشكال التداخلية فى الأشعة تحت الحمراء. ونظرا لنجـاح هـذه الأجهـزة، فإن تحويل فورييز الحسـابى الرمـزى يتم إدخالـه الآن فـى كـل أنـواع الأجهـزة: الكهروكيميائيـة، والموجـات القصيرة (الميكرو)، ورنين أيون السيكلوترون، والعزل الكهربى، والرنين النووى المغناطيسى للحالة الجامدة.

الكمبيوترات المركزية والكمبيوترات الفائقة [السرعة]

Mainframe and Supercomputers

لايمكن الوفاء ببعض الاحتياجات للحسابات فى الكيميـاء إلا بتوفـر أقصـى قـدر مـن السـعة والقـدرة لأكبر الكمبيوترات العلمية (Cray/M وX-MR أو(CYBER 205، مقرونـا بمـوارد متخصصـة مثـل مكتبـات برامـج الاسطوانات الممغنطة ونظم الرسم. ويلاحظ ذلك بوضـوح أكثر مـا يمكـن فـى دراسـات التـراكيب الإلكترونيـة للجزيئات متعددة الذرات بدءا من معادلة شرودنجر الكاملة وبدون إجراء تقريبات (حسـابات أوليـة / حسـابات من المصادر الأولية).

وهناك مجال آخر سوف يستفيد من الكمبيوترات الفائقة [السرعة] وهو حسابات الكيمياء الحيوية. وتتطلب أغلب عمليات المحاكاه الديناميكية التى يمكن تطبيقها على الجزيئات البيولوجية ـ حسابات للحركـات المتزامنـة للعديد من الذرات. كما تتطلب محاكاه الديناميكية الجزيئية التقليدية لمدة ١٠٠ (مائة) بيكوثانية لبروتين صغير فى الماء مايقرب من مائة ساعة على [كمبيوتر] DEC VAX 11/780، أو عشر ساعات على [كمبيوتر] IBM 3033. وتتطلب حسابات ثابت معدل التفاعل لعملية بسيطة تم تنشيطها ـ تتابعا من المحاكيات الديناميكية لتحديد حاجز الطاقة الحرة، وكذلك محاكاة إضافية لتحديد المشاركات غير المتزنة، ويمكن أن يصـل الزمـن الآن إلـى

ألف ساعة على [كمبيوتر] .DEC VAX 11/780 وتصبح العمليات الأكثر تعقيدا ـ أو المحاكيات الأطول مستحيلة بدون السرعات الأعلى كثيرا للكمبيوترات الفائقة السرعة.

الأشعة الجزيئية Molecular Beams

لقد مكن التقدم فى تقنية التفريغ خلال العقود الثلاثة الماضية تخفيض الضغط فى جهاز تجريبى إلى نقطة يصبح عندها حدوث التصادم الجزيئى بعيد الاحتمال (مثلا عند ضغوط أدنى من ١٠-٩ تور). إن الجزيئات التى تدخل غرفة التفريغ تحت هذه الظروف، تسرى إلى جدار الغرفة المقابل دون حيود، ويسمى هذا "شعاع جزيئى". ويعطى ذلك فرصة خاصة لدراسة التفاعلات الكيميائية. وأكثر التطبيقات وضوحا هو جعل شعاعين جزيئيين يتقاطعان. وحين يحدث تصادم جزيئى فإنه غالبا ما يقع فى نطاق هذا التقاطع. وإذا سبب هذا التصادم تفاعلا كيميائيا، فإن أجزاء الناتج تترك نطاق التفاعل بطاقات واتجاهات تعطينا معلومات عن التصادم الفعال. وبقياس التوزيع المساحى [المكانى] للأجزاء الناتجة وطاقاتها، فإننا نستطيع أن نعرف تفصيلات دقيقة حول كيمياء التصادم الأحادى.

القـــدرات Capabilities

قد يحتوى جهاز تقاطع الأشعة الجزيئية التقليدى على مايقرب من ثمانى مناطق متباينة الضخ مزودة بآلات ضخ لها سرعات متنوعة وقوة تفريغ فوق العالية. وقد يكون ضروريا الحفاظ على ضغط يتدرج فى الاختلاف من ضغط جوى واحد ـ خلف فوهة مصدر الشعاع الجزيىء ـ إلى ١٠-١١ تور فى غرفة التأين فى أقصى الداخل للكاشف. وما يسمى اعتبارا "بالكاشف" غالبا مايكون مطياف كتلة فائق الحساسية تقاس به سرعة النواتج وتوزيعها الزاوى. وإذا استبدل أحد الأشعة بواسطة ليزر شديد القوة، فإن نظم الأشعة الجزيئية تفضى الآن إلى أنواع جديدة من المعلومات عن ديناميكية وآلية العمليات الكيموضوئية الرئيسية.

لقد لعبت تجارب الأشعة الجزيئية ـ فى السنوات الخمس الماضية ـ دورا رئيسيا فى تقدم فهمنا الأساسى للتفاعلات الكيميائية البدائية على المستوى المجهرى. وتعطى هذه التطورات رؤى أعمق نستطيع أن نبنى بها تفسيراتنا للظواهر الكيميائية العيانية وذلك من المعلومات التى تم جمعها من التجارب المجهرية. ولقد تمثل إدراك الأهمية الشاملة لهذه الرؤى العميقة فى إهداء جائزة نوبل لعام ١٩٨٦ فى الكيمياء إلى هؤلاء المسئولين عن إدخال الأشعة الجزيئية فى الكيمياء.

مصادر أشعة المتزامن Synchrotron Light Sources

خواص مصادر المتزامن

Characteristics of Synchrotron Sources

إن إشعاع المتزامن (السنكروترون) هو أكثر مصادر الإشعاع شدة فى طرف مجال الأشعة فوق البنفسجية، والأشعة السينية القابلة للتوليف، والمتوافرة حاليا، وهو ينتج حين يتم حيود الكترونات لها طاقة عالية فى مجال مغناطيسى. ويحدث ذلك ـ بالطبع ـ طوال الوقت فى السنكروترون، وهو جهاز يعجل سرعة الالكترونات ويحولها إلى طاقات عالية جدا لدراسات جسيمات الفيزياء. وحتى يمكن الوصول إلى هذه الطاقات العالية، فإنه لابد من "إعادة استخدام" أو [تدوير] الإلكترونات خلال النطاق المعجل العديد والعديد من المرات. وتتطلب "إعادة الاستخدام" انحناء مسارات الأشعة خلال أربعة انعطافات متتابعة مقدار كل منها تسعين درجة. وفى كل واحدة من هذه الانعطافات فإن التعجيل المطلوب لتغيير الإتجاه يسبب انبعاث إشعاع قوى على كل المجال الطيفى بدءا من مجال الأشعة تحت الحمراء البعيدة إلى الأشعة السينية، وكان ينظر إلى ذلك فى الماضى على أنه فقد مزعج للطاقة.

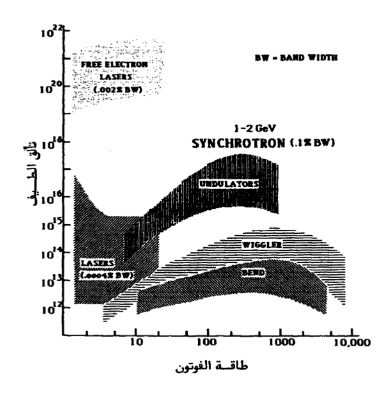
إلا أنه الآن ينضب معين المتزامنات من أشياء يتم تنفيذها فى فيزياء الطاقة العالية. ومن ثم، فقد تحول الاهتمام عن المتزامنات كمعجلات (مع النظر إلى الإشعاع على أنه فقد غير مرغوب للطاقة) إلى المتزامنات كمصادر للضوء. ووضعت أجهزة فى داخل المعجل تزيد من عدد الانعطفات الحادة فى مسارات الإلكترونات لزيادة هذه الخواص الإشعاعية. ويطلق على هذه الأجهزة وصفيا "المذبذبات" أو "المموجات". وهى تظهر استعدادا لزيادة الشدة بعدة مضاعفات أسية للعشرة، أكثر من الإشعاع الباهر المنبعث أصلا من المتزامن العادى. ويقع الاستخدام الجارى الأساسى للمتزامنات القابلة للتوليف فى مجال طاقة الأشعة السينية، فيما بين واحد إلى مائة كيلو إلكترون فولت.

تطبيقات مصادر المتزامنات فى الكيمياء

Applications of Synchrotron Sources in Chemistry

لقد كان امتصاص الأشعة السينية الممتد للتركيب الدقيق (EXAFS) أحد التطبيقات المثمرة كثيرا لإشعاعات المتزامنات للمواد الجامدة. فحين يتم إثارة أحد الإلكترونات فى مدارات الذرة الداخلية بواسطة أحد فوتونات الأشعة السينية، فإن الذرة تشع ضوءا يتم تشتيته عندئذ بواسطة الذرات المجاورة، وتكون النتيجة عبارة عن شكل تشتيتى يحتوى معلومات عن المسافة الداخلية لهذه المتجاورات. ولقد تم توجيه اهتمام كبير نحو التراكيب

البلورية للجوامد غير العضوية، التى يعطــى بعضــا منهـا معلومـات عن حالـة التأكسد حين لا تكـون الطـرق الأخرى حاسمة. وحيث أنه غالبا ما يتم التعرف على الذرات الثقيلـة بسـهولة، فـإن طريقـة امتصـاص الأشـعة السينية الممتد للتركيب الدقيق EXAFS قد تم استخدامها بشكل مفيد للتعرف علـى البيئـة الكيميائيـة الملاصقـة لذرات العناصر الانتقالية الموجودة فى الجزيئات الهامة بيولوجيا، بما فيها المنجنيز فى الكلوروفيل.



الأهداف التصميمية طموحة وواعـدة.

الليزرات حرة الإلكترونات Free-Electron Lazers

حين يتحرك شعاع من الإلكترونات بسرعات تقترب من سرعة الضوء خلال مجال مغناطيسى يتذبذب مـع الزمن (متردد)، فإنه يتم انبعاث ضوء فى اتجاه شعاع الإلكترون. ويتم تحديد الطـول الموجـى للضـوء بـدورة المجال المتذبذب وطاقة الإلكترونات. ويسبب ذلك سلوكا يشبه الانقلاب التعدادى، بمعنى أنه إذا تم وضعه بين مرآتى ليزر تقليديتيـن فـإن الانبعـاث المثـار يمكـن أن يحـدث لينتـج ضـوء الليزر. ويسـمى هـذا الجهـاز لـيزر الإلكترون الحر .(FEL)

قـــدرات كامنة Potential Capabilities

تشير الخبرة المكتسبة حتىاليوم إلى أن الكفاءة العالية لقابلية توليف الطول الموجى، والمتوسط العالى لقوة النبضة، سوف تتحقق كلها فى المستقبل على مدى طول موجى ممتد من ترددات الموجات القصيرة (الميكرو) ـ وخلال الأشعة تحت الحمراء والمرئية ـ إلى المدى الطيفى للأشعة فوق البنفسجية فى المنطقة المفرغـة. وقد يكون ممكنا الحصول على استضاءة متوسطة تزيد عدة قوى أسية عن تلك التـى تمدنـا بهـا الليزرات التقليديـة القابلة للتوليف أو مصادر المتزامنـات، خاصـة فـى المجـال فوق البنفسجى. ولقد تـم تشـغيل الليزرات حـرة الإلكترون FEL فى معمل لوس ألاموس القومى ـ المبنى على معجل خطى يبلغ طوله مترين أو ثلاثـة. وتنتج الآلة فى كل ثانية قافلة من النبضات ذات إشعاع تحت الأحمر قابل للتوليف ـ حاليـا فـى مـدى الطـول الموجـى من ٩ – ١١ ميكرونا، وتبلغ سعه النبضات ٣٠ بيكو ثانية، كما تبلغ قوة النبضة فى منتهاها خمسة ميجـاوات، بفارق زمنى ٥٠ نانوثانية بين النبضات. وسوف يفتح هذا الأداء الممتد على مدى طيف الأشعة تحت الحمـراء الأوسط (٤ – ٥٠ ميكرون) المجال للعديد مـن التطبيقـات المبتكـرة فـى الكيميـاء. وتشـمل الأمثلـة الاسـترخاء الاهتزازى، وإثارة الفوتونات المتعددة، والعمليات غير الخطية فـى مجـال الأشـعة تحـت الحمـراء، وكيناتيكيـة [حركيـة] التفـاعلات الكيميائيـة السريعة، ودراسـة الجزيئـات الممـتزة بالأشـعة تحــت الحمـراء، والتفـاعلات الكيميائية المحفزة ضوئيا. وعندما يتحرك الطول الموجى خلال الضوء المرئى نحـو الأشـعة فـوق البنفسـجية، فإن تطبيقات كيميائية مبتكـرة متنوعـة يمكـن استكشـافها فـى الكيميـاء الضـوئية، والكيميـاء الحركيـة السـريعة، بالإضافة إلى الفوتونات المضاعفة، وبعض العمليات الأخرى غير الخطية.

قراءات إضافـــية

Chemical & Engineering News

"Laser Vaporization of Graphite Gives Stable 60-Carbon Molecules" by R.M. Baum (C.&E.N. staff), vol. 63, pp. 20-22, Dec. 23, 1985.

"Imaging Method Provides Mass Transport" (C.&E.N. staff), vol. 63, p. 29, Sept. 23, 1985.

"Computers Gaining Firm Hold in Chemical Labs" by P. Zurer (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 21-31, Aug. 19, 1985.

"Supercomputers Helping Scientists Crack Massive Problems Faster" by R. Dagani, vol. 63, pp. 7-14, Aug. 12, 1985.

"Spectroscopic Methods Useful in Inorganic Labs" (C.&E.N. staff), vol. 63, pp. 33-39, Jan. 14, 1985.

"Technique Allows High Resolution Spectroscopy of Molecular Ions" by R.M. Baum (C.&E.N. staff), vol. 62, pp. 34-35, Feb. 20, 1984.

"Extreme Vacuum Ultraviolet Light Source Developed" by R.M. Baum (C.&E.N. staff), vol. 61, pp. 28-29, Feb. 7, 1983.

"Synchrotron Radiation" by K.O. Hodgson and S. Doniach, vol. 56, pp. 26-27, Aug. 21, 1978.

النملة التى لاتحب العرقسوس

The Ant That Doesn't Like Licorice

بينما كنت أجول فى الغابـات الكوسـتاريكية حديثـا، تعثرت فـى ممـر واسـع للغابـة خـال تمامـا مـن الحيـاة النباتية، لابد أن اتساع الممر كان حوالى ستة أقدام، وبينما كنت أسير خلالـه حـاولت أن أتجنـب طريـق النمـل الوطنى والذى كان يتدافع منطلقا بجوارى، وكانت كل نملة من النمل الذى يسير فى الاتجاه الآخر من الطريق تحمل قطعة كبيرة من ورق الشجر فوق رأسها، ولقد بدت المجموعة كلها مثل أسطول من السفن اليابانية التـى تبحر بموازاتى.

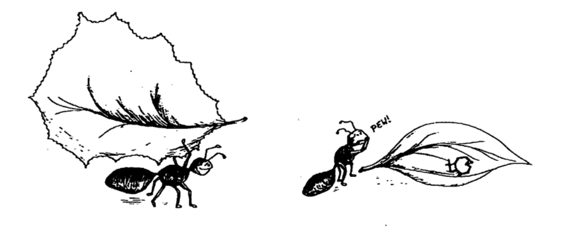
. فجأة، استحوذت على هذه النملة الوطنية الجذابة، "أهلا بك!" قدمت نفسى "اسمى نملة حمراء، مـا اسـمك؟" فأجابت وقد احمرت وجنتاها خجلا: "اسم العائلة هو فورميسيدا، إلا أنهم يطلقون علـى قاطعـة أوراق الشـجر"، "أحسنت قولا، هذا اسم جميل، ولماذا يسمونك كذلك؟" ضحكت وقالت "الكل يعرف لمـاذا ـ ذلـك لأن هـذه هـى وظيفتى"، وأشارت برشاقة إلى هواتى فى شكل شجرة رثة المنظر فى أعلى الممر "أترى ذلك؟"، سـألتنى، "أنـا وأخواتى فعلنا ذلك، لقد قطعنا جميع أوراق هذه الشجرة ورقة ورقة فى خمسة أيام فقط، وهى تكفى لغذاء كـل العائلة لشهرين.

استدارت لتذهب. "لاتذهبى"، هتفت "سوف أحضـر لـك ورقـة مـن هـذه الشـجرة هنـا" وصلـت نحـو شـجرة خصيبة يمر بجانبها باقى النمل، وجذبت ورقة شجرة وقدمتهـا إلـى قاطعـة أوراق الشـجر، "أف!" قـالت وهـى تمسك بأنفها "إبعد هذه عنى، أنا أكره العرقسوس". حقا لقد كانت ورقة الشـجر التـى أمسكتها لهـا رائحـة مثـل العرقسوق. تعجبت ماهو العيب فى العرقسوس، شرحت قاطعة أوراق الشـجر "لست متـأكدة لمـاذا، لكـن أمـى لاتحب أن نحضر أوراقا لها رائحة مثلها فـى تـل النمـل" كنـت مـازلت محتـارا ولذلك طلبت منهـا أن تريـنـى منزلها.

تعيش قاطعة أوراق الشجر فى تل النمل الفخم هذا مع أخواتها الملايين الخمس، وخمسمائة أخ، وأمها، و ـ صدق أو لاتصدق ـ فطر! وأخوتها الكسالى لم يحركوا أبدا قرنـا للاستشـعار لإحضـار ولـو حتـى ورقـة شـجر واحدة، ويبدو أن كل ماكانوا يصنعونه هو تسلية الأم. وخمن ماذا؟ لم يكن النمل يأكل حتى كـل أوراق الشـجر هذه التى أحضروها للمنزل ـ الفطر كان يأكلها!

والظاهر أن النمل لا يوجد لديه الإنزيم المناسب لتمثيل الكربوهيدرات غذائيا، إلا أن الفطر ينتعش على هذه الأوراق. وامتنانا للنمل لإمداده بالكربوهيدرات، فإنه يحولها إلى سكاكر شهية تعيش عليها عائلة النمل. "تقول أمي إننا متكافلون" شرحت لي قاطعة أوراق الشجر.

ولقد اهتم العلماء أيضا بقاطعة أوراق الشجر وعائلتها، و ركزوا على أوراق الشجر التى لاتحبها، محاولين الوصول إلى مايحمى هذه الأوراق أكثر من غيرها. وباستخدام الكروماتوجرافيا السائلة استخلصوا ما بين عشرة إلى خمسة عشر) ملليجرام من نحو خمسين مركبا من أكوام عظيمة من أوراق الأشجار المرفوضة. ثم قاموا بتنقية هذه المركبات والتعرف عليها. وأظهرت دراسات الرنين النووى المغناطيسى NMR أن كل واحدة من هذه الأشجار التى لاتحبها قاطعة أوراق الشجر تحتوى على مركبات ذات تراكيب جزيئية تشبه تلك الخاصة بأكسيد الكاروفللين Carophyllene oxide، المركب الذى يعطى العرقسوس نكهته.



ولقد توصلوا أيضا إلى الاعتقاد بأن الفطر هو الذى يمرض من هذه الأوراق، وعندما يمرض الفطر فإنه لا يوجد سكر لعائلة النمل، ولذلك فإنه يبدو وكأن الأشجار التى لها نكهة العرقسوس قد تعلمت أن تخلق المضاد الفطرى الخاص بها لتحمى أنفسها من قاطعات أوراق النبات. والخطوة التالية لهؤلاء العلماء هو محاولة تخليق بعض المركبات الشبيهة لمقاومة الفطريات الضاره فى أى مكان آخر. أما الخطوة التالية لى فى تل نمل صغير ومريح مع قاطعة أوراق النبات، فسوف نتزوج فى الربيع.

٥ ـ ب : تجهيزات تتعامل مع التعقيد الجزيئى

V-B : Instrumentation Dealing with Molecular Complexity

يعتمد التعرف الكيميائى على الجزيئات المعقدة وتخليقها ـ فى النهاية ـ على قدرة الكيميائى على إحداث تغيير كيميائى، ثم يتحقق بعد ذلك من تكوين النواتج وتركيباتها الثلاثية الأبعاد. وفى الحقيقة فإن الكيميائيين نشطون حاليا فى الساحة البيولوجية، مما يظهر القدرات الموجودة الآن. فهى تتيح لنا أن نفهم (أو هكذا نأمل) الكيمياء الخاصة بالعمليات الحية على المستوى الجزيئى. لقد أصبح كل ذلك فى المتناول بسبب الأدوات التشخيصية التى اخترعها الفيزيائيون، وشحذها الكيميائيون لتجابه التحديات التحليلية والتركيبية التى تفرضها الجزيئات البالغة التعقيد. ويأتى فى مقدمة هذه الأدوات الرنين النووى المغناطيسى، وتشتت الأشعة السينية، وتحليل طيف الكتلة.

الرنين النووى المغناطيسى

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

تحمل نواة الذرة شحنة كهربية، ويظهر سلوكها فى المجال المغناطيسى كمغناطيس بالغ الصغر، وللمعاونة فى شرح وجود هذه الخاصية المغناطيسية فإننا نعزى للنواة حركة دورانية، أو مغزلية. وإذا تم توزيع هذه الشحنة الكهربية على حجم النواة فإن الدوران النووى يتضمن أن بعض هذه الشحنة سوف يتحرك فى دائرة حول محور الدوران. ومثل هذه الحركة للشحنة تخلق مجالا مغناطيسيا، ولذلك فإن فكرة المغزلية "تشرح" لماذا تتصرف النواة مثل مغناطيس صغير جدا، فحين يتم وضعها بين قطبى مغناطيس كبير، فإن المغناطيس النووى ـ مثل البوصلة ـ سيحاول أن يوجه نفسه فى إتجاه مواز للمجال المغناطيسى. وسوف يتطلب ذلك عندئذ إعطاء قدر من الطاقة لإدارة المغناطيس فى إتجاه مضاد للمجال.

ومن خلال قياسات طيفية دقيقة، وجد العلماء أن كلا من الدوران النووى وطاقة التداخل بين المغناطيس النووى "العزم المغناطيسى" ومجال خارجى تكون "مكممة" مثل كل الخواص الذرية الأخرى. وعلى النقيض من سلوك المغناطيسيات الكبيرة، فإن هناك قيما محددة فقط للدوران النووى توجد فى الطبيعة، وتحدد هذه القيم "مستويات طاقة" واضحة المعالم. وتقدم هذه المستويات المنفردة للطاقة [غير المترابطة] الأساس لرؤية الطيف النووى، والمسمى **الرنين النووى المغناطيسى** أو NMR.

وترشدنا دراسات رؤية الطيف فى تحديد أرقام الكم إلى دوران نواة محددة. وبالتالى فإن الإلكترونات والبروتونات توجد بأرقام كم مغزلية +١/٢ أو -١/٢، والديوترون (نواة تحتوى على بروتون ونيترون) لها رقم مغزلى مقداره ١ (واحد). ولكل من أنوية الكربون ١٢ والأكسجين ١٦ رقم مغزلى مقداره صفرا (أى أنه لا يوجد لديها عزم مغناطيسى زاوى). وعلى النقيض فإن الأنوية النظائرية ^{13}C, ^{14}N, ^{15}N, ^{17}O تكون لها مغزل نووى مقداره ٣/٢، و١، و١/٢، و ١/٢ على التوالى.

وتحدد هذه الدورانات النووية عدد مستويات الطاقة التى سوف يتم رؤيتها إذا تم وضع النواة بين قطبى مغناطيس كبير. ويعنى الغزل النووى الذى قيمته صفرا، أنه لن يوجد تداخل مع المجال (أى أن ^{12}C و ^{16}O لن تكون مرئية). ويدل رقم المغزل ١/٢ ضمنا على وجود مستويين للطاقة - التى تقابل المغناطيس النووى — موجهه إما موازية للمجال (+١/٢) أو معاكسة له (-١/٢). ويعنى رقم المغزل ١ (واحد) أن هناك ثلاثة مستويات طاقة تقابل المغناطيس النووى الموازى للمجال (+١)، أو المعاكس له (-١) أو العمودى عليه (صفر). وعموما فإذا كان الرقم المغزلى هو S، فإنه هناك مستويات طاقة (2S + 1). وكما هى العادة فى رؤية الطيف، فإنه يمكننا الاحساس بهذه المستويات للطاقة، وقياسها من خلال امتصاص الضوء.

ويعتمد الفصل فى مستويات الطاقة أولا على قيمة المجال المغناطيسى الواقع، كما يعتمد أيضا على قيمة العزم النووى المغناطيسى، الذى لا يتم تحديده بواسطة رقم الكم المغزلى إلا أنه يعتمد على التركيب النووى. ويمكن زيادة الفواصل بين مستويات الطاقة لعزم مغناطيسى نوعى محدد بزيادة المجال المطبق، ويسهل ذلك قياس فاصل الطاقة كما يحسن الفصل الإظهار التباينى. وبالتالى فإن التطور المتتالى فى مجال التحليل الطيفى للرنين النووى المغناطيسى أصبح متصلا — ومحدودا — بقدرتنا على إنتاج مجالات مغناطيسية عالية جدا، ومتجانسة تماما. ويستفيد أداء الرنين النووى المغناطيسى اليوم من دمج المغناطيسيات فائقة التوصيل لإنتاج مجالات مغناطيسية تصل قيمتها إلى عشرات الآلاف من الجاوسات (١٠-١٥ تسلا).

مجال خارجى

+½

-½

مغزل ½

مجال خارجى

+1

0

-1

مغزل ١

مستويات الطاقة للمغناطيسيات النووية فى مجال مغناطيسى خارجى.

فى حقبة الخمسينيات، قبل ظهور المغناطيسات فائقة التوصيل بزمن طويل، بدأ الفيزياتيون فى قياس الخواص المغناطيسية للنواة ليتعرفوا على تركيبها، ولقد كانت دقة الفيزياتيين عالية بدرجة كافية، حتى أنهم اكتشفوا ـ ببعض الفزع ـ أن التردد الرنينى المغناطيسى المقاس لايعتمد فقط على الخواص المغناطيسية للنواة بل أيضا على البيئة الكيميائية التى وجدت بالقرب منها. وابتهج الكيميائيون بالرغم من ذلك، حيث أنهم رأوا هذه الطريقة كمجس جديد للتركيب الجزيئى ليكمل الطرق المتطورة سريعا للتحليل الطيفى بالأشعة تحت الحمراء. واستجاب مطورو الأجهزة بسرعة للفرص العديدة التى ظهرت للتطبيق فى الكيمياء. وفاق الناتج أكثر الأحلام بهرجة، فالرنين النووى المغناطيسى هو بالتأكيد أحد أهم الأدوات التشخيصية المستخدمة اليوم من قبل الكيميائيين. ولقد كان له تأثير خطير فى مجالات متباينة مثل الكيمياء التخليقية، وكيمياء المتبلمرات، وميكانيكية الكيمياء، والكيمياء الحيوية، والكيمياء الطبية، وحتى التشخيص الاكلينيكى [السريرى]. وعلى سبيل المثال، فإننا نستطيع الآن أن نميز الجيران الكيميائية لذرة الهيدروجين فى جزيئات معقدة مثل مقاطع من الحمض النووى دنا .DNA

الرنين النووى المغناطيسى الخاص بالمحلول

Solution NMR

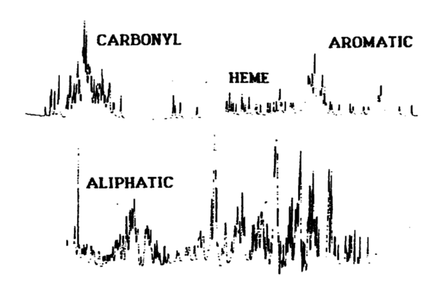
لقد تضمنت أغلب التطبيقات الكيميائية للرنين النووى المغناطيسى حتى الآن عينات محاليل سائلة، وسبب ذلك أن الاختلافات فى البيئة الكيميائية يتم كشفها بحدة نظرا للتوزيع المتساوى لتأثيرات حركات العشوائية فى الحالة السائلة. ولقد تم تقييد الأداء نظرا لضرورة تجانس المجالات المغناطيسية العالية المطلوبة، والتى تقيد أيضا حجم العينة، والحساسية فى القياس. وخلال عقدى الستينيات والسبعينيات سمحت التطورات التقنية (بما فيها المغناطيسات فوق الموصلة) بزيادات مطردة فى شدة المجال المغناطيسى وتجانسه. ويوجد الآن فيض من التطورات الجديدة فى العوامل الأخرى ـ شاملة طرق تحويل فوريير، وطرق التفريق [الإظهار التباينى] العالى للحالة الجامدة، وقياسات نبضية متنوعة ـ تفتح أبعادا جديدة للرنين النووى المغناطيسى.

تحويل فوريير للرنين النووى المغناطيسى

Fourier Transform NMR (FT NMR)

تجعل الكمبيوترات الحديثة من الممكن تسجيل البيانات باستمرار لفترة من الزمن، ثم تقوم بعدئذ بتحويل المعلومات المتراكمة إلى طيف ترددى (أنظر الفصل الخامس ـ أ: الكمبيوترات). ولقد تم تطبيق طريقة تحويل فوريير لأول مرة للرنين النووى المغناطيسى فى عام ١٩٦٦ نظرا لما تجلبه من أداء أحسن. وتستخدم الآن

فعليا كل الأجهزة البحثية التجارية تحويل فورييه، فهي تسمح ـ على سبيل المثال ـ باكتشاف الجزيئات الموسومة بنظائر 13C [ذرة الكربون ١٣] في مركب عضوى على أساس وجود 13C في الطبيعة (توجد ذرة كربون ١٣، 13C، واحده من بين كل مائة ذرة كربون). وفى نفس الوقت، فإن التقدم فى تقنيات المغناطيسات فائقة التوصيل قد رفع شدة المجال المغناطيسى ثلاثة أضعاف تقريبا (من ٥ تسلا فى عام ١٩٦٦ إلى ما بين ١٢ ـ ١٤ تسلا فى عام ١٩٧٩). وقد أمدانا هذان التقدمان معا بزيادة قدرها مائة ضعف فى الحساسية، وعشرة أضعاف فى الإظهار التباينى. ويستطيع الكيميائيون الآن التحقق من مواقع البروتونات فى التركيب الجزيئى لدواء ل ـ دوبا L-dopa المضاد لمرض باركنسون [الشلل الرعاشى]، بعينة قليلة لدرجة تصل إلى ما بين ٥ ـ ١٠ (خمسة إلى عشرة) ملليجراما. ويمكن دراسة طيف الرنين النووى المغناطيسى لجزيئات معقدة مثل الانسولين والهيموجلوبين غير الطبيعى (مثل الخلايا المنجلية). وتعتبر مثل هذه الأجهزة ضرورية الآن لإجراء البحوث على جميع المستحضرات الصيدلية الجديدة، والأدوية المبتكرة المضادة للسرطان، والهرمونات، ونواتج تقنيات الحمض النووى دنا DNA المدمج.



الرنين النووى المغناطيسى للكربون ١٣ للسيتوكروم c عند ٥٠٠ ميجاهرتز فى عام ١٩٨٤ (لم يكن ممكنا فى ١٩٦٩)

الرنين النووى المغناطيسى للحالة الجامدة

Solid State NMR

فى نهاية حقبة الستينيات، تم تقديم عدد متنوع من تجارب الرنين النووى المغناطيسى النبضى، مما أدى إلى شحذ الهمم للحصول على طيف رنين نووى مغناطيسى عالى الإظهار التباينى للجوامد، على الرغم من حقيقة أن الجزيئات فى الجوامد ثابتة فى موقعها، مما يفقدها تأثيرات التوزيع المتساوى للحركة الجزيئية الحادث فى السوئل. وتم فى البداية دراسة الأنوية الوفيرة والحساسة (^{19}F, ^{1}H) بإظهار تباينى يقترب من جزء من المليون. وبعد ذلك فى الفترة من عام ١٩٧٢ ـ ١٩٧٥، استحدثت طرق يتم فيها تدوير الأنبوبة الحاوية للعينة بسرعة حول محور مائل بالنسبة للمجال المغناطيسى. حينئذ يرى جهاز القياس الطيفى "تشويشا"، هو متوسط أطياف الرنين النووى المغناطيسى لكل الزوايا التى تتحرك فيها العينة الدائرة. ويتم حساب تأثير التشويش كميا بواسطة "دالة للمتوسطات" ($1-3\cos^2\Theta$) حيث أن Θ هى زاوية الميل. فإذا تم تثبيت زاوية الميل لتصبح ٥٤٫٧ درجة، فإن دالة المتوسط {$1-3(\cos 54.7)^2$} تصير صفرا، وتسمى هذه الزاوية "الزاوية السحرية". وتمدنا أطياف الرنين النووى المغناطيسى للعينات الجامدة والتى تم تدويرها عند هذه الزاوية السحرية بتوضيح للنبضات مقارب لتلك المتاحة من السوائل. ويمكن اليوم دراسة كل من الجوامد العضوية، وغير العضوية، عند إظهار تباينى يبلغ ٠٫١ جزء (جزء من مائة جزء) من المليون. والتطبيقات المبتكرة التى تم عملها للعينات غير العضوية تشمل مشاهدات للكوارتز المتكون عند تصادم النيزك، والذى توجد فيه ذرات السيليكون فى مواقع بلورية غير عادية سداسية الاحداثيات. ويمكن فحص التراكيب فى المطاط، والبلاستيك، والورق، والفحم، والخشب، وأشباه الموصلات، والسيراميك عالى التقنية فى مدى حرارى واسع من أربعة كلفن إلى خمسمائة كلفن.

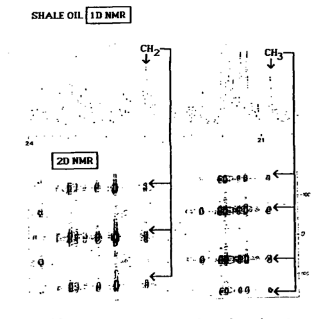


فى الرنين النووى المغناطيسى الأشياء تتحسن

الرنين النووى المغناطيسى ثنائى الأبعاد

Two-Dimensional NMR

لقد أصبح الآن ممكنا ـ باستخدام تقنيات الإثارة بنبضات ترددات الراديو المضبوط زمنها بمهارة ـ أن نلاحظ انتقالات كمية متعددة، وأن نسجل أطياف الرنين النووى المغناطيسى فى "بعدين". وتظهر مثل هذه الأطياف [الثنائية الأبعاد] 2D كخرائط كنتورية تنشر فيها الأنواع المختلفة من التداخلات رنينا على طول محورين. وبالإضافة إلى الإزاحات الترددية المميزة التى تسببها الذرات المجاورة مباشرة (أى التى نستطيع بواسطتها أن نميز بين مجموعات CH_2 ومجموعات CH_3)، فإن البعد الجديد يكشف تداخلات على مسافات أبعد. وبالتالى فإنه يمكن تحديد معلومات حول الأشكال الجزيئية للجزيئات المعقدة، حتى ولو لم يكن ممكنا الحصول على بلورات أحادية (حيث لا يمكن استخدام طرق الأشعة السينية). ويعتبر ذلك أساسيا جدا للجزيئات البيولوجية، لأنها تعطى طريقا سهلا للحصول على معلومات عن الهيئة البنيوية تحت ظروف قريبة من الظروف الحية التى تؤدى فيها الجزيئات البيولوجية وظائفها فعليا.



الرنين النووى المغناطيسى ثنائى الأبعاد ـ لذرة الكربون ١٣ يعطى معلومات أكثر عن الجزيئات المعقدة

التصـــوير Imaging

فى عام ١٩٧٣ صدر تقرير من الكيميائيين حول الإظهار التباينى الفراغى بواسطة الرنين النووى المغناطيسى. واليوم توجد أجهزة قادرة على إجراء "مسح" فى أبعاد ثلاثة للإزاحات الكيميائية، والتركيزات

النووية، لأجسام كبيرة مثل إنسان مريض. وتظهر قدرات واعدة لمثل هذه الأجهزة الفاحصة ــ المشابهة فى بعض الأوجه لمواسح الأشعة السينية CT ـ لتشخيص أمراض قد تشمل تصلب الأنسجة العضوية المتعددة، وضمور العضلات، والأورام الخبيثة. ومن الأهمية بمكان، الإشارة إلى أن هذه الطريقة التشخيصية لا تتطلب جراحة أو طرق أخرى مجهدة. والزيادات اللاحقة فى شدة المجال لابد وأن تسمح بتصوير ـ على سبيل المثال ـ الزمن الحقيقى للقلب النابض. وفى تطبيق طبى وثيق الصلة ـ إلا أنه منهك ـ تم وضع لوالب قياس الرنين النووى المغناطيسى جراحيا حول أعضاء حيوية كاملة بينما هى فى موقعها فى الحيوانات وتؤدى وظائفها. ولقد استخدم ذلك لدراسة الأيض [التمثيل الغذائى] بواسطة قياس أطياف الرنين النووى المغناطيسى عالى الإظهار التباينى للفوسفور، والكربون، والصوديوم فى الأعضاء أثناء تأدية عملها. وهذه الاستخدامات المشهودة للرنين النووى المغناطيسى تضع أمامنا إمكانية دراسة كيمياء لمنظومة حية حقا.

أداء الرنين النووى المغناطيسى، وتوافره، وتكلفته

NMR Performance, Availability and Costs

يعتمد الإظهار التباينى والحساسية لجهاز الرنين النووى المغناطيسى على التفاعل بين شدة المجال المغناطيسى، وحجم العينة، وتجانس المجال فوق هذا الحجم من العينة. وحيث أن الكيميائيين يتعاملون مع جزيئات معقدة أكثر وأكثر، فإن الإظهار التباينى الأحسن يدفع القدرات البحثية بمجرد أن يصبح ممكنا تقنيا. ويمكن رؤية ذلك فى الزيادة المطردة فى المجالات المغناطيسية المتاحة فى أجهزة الرنين النووى المغناطيسى التجارية (كما يعبر عنها بتردد الرنين النووى المغناطيسى للبروتون ويعطى عادة بالميجاهرتز MHz). وفى خلال الأعوام الخمسة والعشرين الماضية، زاد أقصى مجال متوفر بمعامل يقرب من واحد ونصف لكل خمس سنوات أو نحوها. وللأسف فإن الأداء الأعلى الناتج ـ مقرونا بتحسينات أخرى ــ قد رفع التكلفة أسيا، وأثر بالتالى على متاحية الأجهزة الأكفأ أداء. ومن ثم فلقد ارتفع ثمن أجهزة الرنين النووى المغناطيسى التجارية من حوالى خمسة وثلاثين ألف دولار فى عام ١٩٥٥ إلى ثمانمائة وخمسين ألف دولار فى عام ١٩٨٥، وهى نسبة مئوية سنوية أعلى قليلا من معدل التضخم.

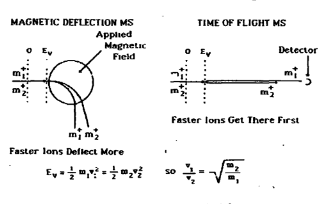
إن الأهمية الخطيرة لأحدث ما تم التوصل إليه من تجهيزات الرنين النووى المغناطيسى تنعكس فى المبيعات السنوية لأجهزة الرنين النووى المغناطيسى التى بلغت ـ فى عام ١٩٨٤ ـ رقما كليا نحو مائة مليون دولار. كما بلغت قوة أكثر أجهزة الرنين النووى المغناطيسى تقدما خمسمائة ميجاهرتز MHz، وتم إنتاج مايقرب من سبعين من هذه الأجهزة على مستوى العالم، يوجد أغلبها فى المعامل الصناعية بالولايات المتحدة الأمريكية، كما يوجد عدد منها فى أوربا واليابان والإتحاد السوفييتى، بينما هناك نحو سبعة عشر منها

موضوعة فى مؤسسات أكاديمية أمريكيـة. وسوف تسمح تقنية الممغنطـات حاليا بالإنتاج التجارى لأجهزة ستمائة ميجاهرتزا بتكلفة تقترب من ثمانمائة وخمسين ألف دولار. وتوجد فى الأفق أجهزة سبعمائة وخمسين ميجاهرتز بتكلفة متوقعة نحو مليون ونصف مليون دولار للجهاز.

ولقد أحدثت تطبيقات الرنين النووى المغناطيسى بواسطة الكيميائيين ثورة فى كثير من فروع الكيمياء، ولها تأثيرات هائلة فى مجالات البحوث المتاخمة لها - فى الكيمياء الحيوية، وبحوث المواد، والجيوكيمياء، والنبات، والفسيولوجيا، والعلوم الطبية. وبالتالى فبينما تكون تكلفة أجهزة الرنين النووى المغناطيسى مرتفعة، فإن العائدات المحتملة عظيمة جدا لدرجة أننا لا نستطيع أن نغامر بفقدها.

قياس طيف الكتلة Mass Spectrometry (MS)

فى مطياف الكتلة، يتحول الجزيىء محل الاهتمام إلى أيون غازى، ويتم تعجيل الأيون [إكساب الأيون عجلة تزايدية] إلى طاقة حركية معلومة باستخدام مجال كهربى. ويمكن عندئذ قياس كتلته بواسطة تعقب إما مساره المنحنى من خلال مجال مغناطيسى معلوم، أو زمن طيرانه خلال مسافة محددة حتى يصل للكشاف. وتسبب الخطوة الأولى - وهى إنتاج الأيونات الجزيئية - تفتت بعض الجزيئات، وتعطى تجميعا من الأيونات التى يتم تحديد كتلتها بالوحدات التركيبية فى الجزيىء الأصلى. وبالتالى فإن الخبرة تؤدى بنا إلى أن نتوقع أن طيف الكتلة لمركب CF_3-CH_3 سوف يتضمن نبضة كتلة رئيسية عند ٨٤ تسببها الأيونات "الأساسية" $(CF_3$-$CH_3)^+$. ولكن نتوقع أيضا نبضة مميزة عند كتلة ٦٩ نظرا لوجود $(CF_3)^+$، وأخرى عند ١٥ ترجع إلى $(CH_3)^+$. وبالتالى فإن طيف الكتلة يعطى معلومات تتجاوز كثيرا مجرد الوزن الجزيئى للجزيىء الأصلى. وبالإضافة إلى ذلك، فإن مطياف الكتلة يمكن مزاوجته بوسائل [تحليلية] أخرى - مثل تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء، أو التقطير الكروتوجرافى الغازى - ليضيف الكثير إلى مدلول طيف الكتلة. ولقد تمت مناقشة طرق المزاوجة هذى فى الفصل الرابع - جـ كأحد أجزاء الكيمياء التحليلية.



عند جهود معجلة ثابتة تكتسب الكتل المختلفة سرعات مختلفة

القابلية للتطبيق Applicability

يشعر بعض العلماء أن الفصل الكروماتوجرافى الغازى (أنظر الفصل الخامس ـ جـ) المتبوع بتحليل قياسات طيف الكتلة، يعطى أفضل جهاز تحليلى للأغراض العامة للتعامل مع المخاليط المعقدة المتعلقة بالتطبيقات الكيميائية، والبيولوجية، والجيوكيميائية، والبيئية، ومعامل تحليل الجريمة. إلا إن هذا الاستخدام التحليلى كان مقصورا ـ حتى وقت قريب ـ على مركبات تتبخر عند درجات حرارة تقع فى نطاق ثباتها الحرارى. والآن ـ على مدى العقد الماضى ـ فإن تطبيقات تحليل طيف الكتلة تتسع بسرعة بسبب سلسلة من الطرق ذات الصلة تم تطويرها حديثا وتستخدم تصادمات الأيون، والكتل المتعادلة، والتصادم الفوتونى لفك امتزاز الأيونات من العينات الجامدة (أنظر جدول ٥ ـ ب ـ ١). وتزيد هذه الطرق بشكل كبير من مدى الوزن الجزيئى لقياس طيف الكتلة. ولقد أعطى فك إمتزاز البلازما ـ بواسطة التصادم مع الأجزاء المنشطرة من نظير الكاليفورنيوم 252Cf المشع ـ أيونات جزيئية ذات وزن جزيئى ثلاثة وعشرين ألفا من البولى ببتيد تربسين، بينما أعطى التصادم الذرى السريع Fast Atom Bombardment (FAB) معلومات تركيبية مكثفة عن جليكوبروتين ذى وزن جزيئى حوالى خمسة عشر ألفا. ولقد أنتجت عمليات فك الامتزاز بالليزر، والمجال، أيونات جزيئية فى طيف الكم موضحة توزيع الأوليجمرات لأجزاء من الحمض النووى دنا .DNA ويمكن الآن قياس أوزان جزيئية قيمتها عشرين ألفا. ولقد أصبح الإظهار التباينى لكتلة جزء واحد فى مائة وخمسين ألفا جزء ممكنا فى الأجهزة التجارية. ومن الجائز تحقيق قدرة إظهار تباينى أعلى بمقدار يتراوح ما بين خمسة إلى عشرة أضعاف بطريقة تحويل فوربير للأيونات التى لها وزن قليل نسبيا. ويمكن أن يكون الإظهار التباينى العالى جدا مفيدا للتمييز بين ذرة ديوتيريوم واحدة وذرتى هيدروجين (سبعة أجزاء من عشرة آلاف)، أو بين ذرة 13C وأخرى 12C مضافا إليها ذرة هيدروجين (ثلاثة أجزاء من عشرة آلاف). ويصبح ذلك مهما جدا حين نقوم بتفسير طيف الكتلة لجزيىء كبير، لأن كلا من الديوتيريوم، والكربون ١٣، موجودان فى الطبيعة. ولنعتبر ـ على سبيل المثال ـ أن الوزن الجزيئى القريب من ٩٠٠ يتضمن ٦٠ ذرة كربون أو أكثر. وبالنسبة لهذا الجزيىء فإن الكربون ١٣ الموجود فى الطبيعة (١ر١ فى المائة) يكون كافيا لدرجة أن نحو نصف الجزيئات ستحتوى على الأقل على ذرة كربون ـ ١٣ واحدة.

جدول (٥ ـ ب ـ ١) طرق فك الإمتزاز التأيني بتحليل المواد التى لها وزن جزيئى عال

فك الإمتزاز بالمجال Field Desorption FD توضع العينات على سلك دقيق مغطى بالكربون ومعرض لحرارة ومجال كهربى عال. متوافرة تجاريا. بها أخطاء إلى حد ما، إلا أنها تستخدم بطريقة منتجة.

فك الإمتزاز بالبلازما Plasma Desorption PD العينات الموضوعة على رقائق معدنية رفيعة يتم طرقها بأجزاء نواتج انقسام لها طاقة عالية من الكاليفورنيوم المشع (^{252}Cf) أو أيونات من معجل. غير متوافرة تجاريا.

قياس طيف كتلة الأيون الثانوى Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) يتم طرق العينات الصلبة بالكترونات طاقتها كيلو فولت. ويتم استخدام فيض الكترونات منخفض لقياس طيف كتلة الأيون الثانوى الجزيئى، ويستخدم الفيض العالى للتحاليل غير العضوية وعمل صورة عميقة. متوافر تجاريا.

التأين الكهروهيدروديناميكى Electrohydrodynamic Ionization (EHMS) يتم إذابة العينات فى مذيب جليسرول ـ اليكتروليتى، يحدث فك الإمتزاز من المحلول تحت مجالات كهربية عالية وبدون تسخين. ولايوجد تفتيت جزيئى تقريبا! غير متوافر تجاريا.

فك الإمتزاز بالليزر Lazer Desorption LD يمكن استخدام كل من تجارب الانعكاس، والنفاذ، ومختلف طرق تحضير العينة. يميل نحو التحلل الحرارى. متوافر تجاريا مع تحليل زمن طيران الكتلة.

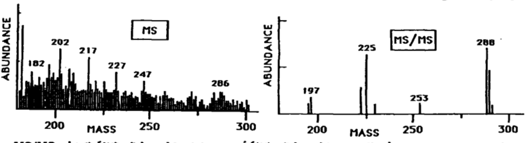
فك الإمتزاز الحرارى Thermal Desorption TD توضع العينة على طرف مجس يتم تسخينه ليفك إمتزاز الأيونات (لا يستخدم فتيل تأين). مفيد للتحليل غير العضوى. طبق حديثا للأملاح العضوية.

الصدمة بالذرات السريعة Fast Atom Bormbardment FAB يتم طرق العينات فى محلول (عادة جليسرول) بذرات طاقتها كيلوفولت. والفيض أعلى مما هو فى طيف كتلة الأيون الثانوى SIMS. لها قابلية واسعة للتطبيق فى العينات البيولوجية، بما فيها الصيدلية. متوافرة تجاريا.

ويبين اتساع استخدام طيف الكتلة من معرفة حقيقة أنه يتم شراء أجهزة بنحو مائتى مليون دولار كل عـام. وهناك عدة آلاف من الأشخاص فى الولايات المتحدة الأمريكية مشغولون باستخدامها طول الوقت، أكثر من ضعف العدد الذى كان موظفا فى نفس المجال منذ ١٥ عاما مضت. وتقوم الصناعات الكيماوية، والنووية، والفلزية، والصيدلانية، بالاستخدام المكثف لقياس طيف الكتلة. ولقد دونت التنظيمات البيئية (وخاصة تلك التى تغطى المركبات العضوية فى موارد المياه) حول قياسات طيف الكتلة. وتعتمد الطرق الراسخة، والمستحدث على هذه التقنية لتحديد الزمن الجيولوجى والحفريات البيولوجية (القديمة). وتطبيقات البحوث فى الكيمياء لاحصر لها، وتتراوح من التحليل النمطى فى الكيمياء التخليقية إلى اكتشاف الشعاع فى جهاز الشعاع الجزيئى.

الحساسية والانتقائية Sensitivity and Selectivity

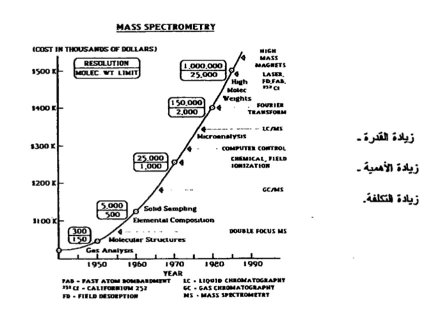
يمكن التعرف على عينة مجهولة باستخدام طيف الكتلة MS لمقدار ضئيل مثل ١٠^-١٠ جرام (١٠٠ بيكوجرام)، بينما يمكن اكتشاف مركب محددا له شكل تفتيتى معلوم فى لكمية تبلغ ضآلتها ١٠^-١٣ جرام (١٠٠ فمتوجرام). وكمثال مذهل، فإنه يمكن تتبع مسار جرعة مقدارها ١ر٠ ملليجراما لكل كيلو جرام من وزن الجسم من Δ ٩ ـ تترارهيدروكانابينول 9-tetrarydrocanabinol Δ (مخدر قوى من الماريوانا) فى بلازما الدم لمدة تزيد عن أسبوع ـ حتى يصل إلى مستوى ١٠^-١١ جراما لكل ميللتر ـ باستخدام الكروماتوجرافيا الغازية بالاشتراك مع مطياف الكتلة الترادفى. وتظهر أحد الأمثلة لخصوصية هذه الطرق، فى اختبار بسيط لطيف الكتلة لعينة فحم تحتوى على كمية بسيطة من تراى كلورو داى بنزوداى أوكسين، حيث يمكن للتداخل الناجم عن المركبات المشابهة المتأينة العديدة فى العينة ("تشويش كيميائى") أن يخفى تماما وجود الجزيىء الضار. إلا أن الكتلة الرئيسية من المركب المرغوب (ومقدارها ٢٨٨) يمكن استخلاصها من هذه الخلفية فى جهاز مطياف كتلة ترادفى MS/MS حيث يستخدم فيه مطيافان للكتلة على التوالى. وتعطى هذه الخطوة الإضافية فى الفصل طيف كتلة مطابق أساسا للمركب النقى.



تراى كلورو داى بنزوداى اكسين فى الفحم: لايستطيع مطياف الكتلة أن يجده بينما يستطيع مطياف الكتلة الترادفى MS/MS.

التكاليف Costs

لقد ارتفعت التكاليف لأجهزة مطياف الكتلة ـ تماما مثل أجهزة الرنين النووى المغناطيسى NMR ـ فى خلال العقود القليلة الماضية بشكل أسى، ولكن ـ مرة ثانية ـ فإن هذه التكاليف المرتفعة تحمل معها زيادة هائلة فى القدرة. فعلى سبيل المثال، فى عام ١٩٥٠، كانت أحسن الأجهزة المتوفرة ـ فى مقابل أربعين ألف دولار لها قوة إظهار تباينى تصل إلى ما يقرب من جزء من ثلاثمائة جزء، ويمكن استخدامها لأوزان جزيئية تصل إلى مائة وخمسين. ولو افترضنا تضخما ماليا متوسطا فى خلال فترة ثلاثين عاما، فإن نفس الجهاز سوف يتكلف مائتين وثلاثين ألف دولار فى عام ١٩٨٠، إلا أن أحسن الأجهزة المتوافرة فى نفس العام كانت تتكلف حوالى أربعمائة ألف دولار، أى أقل من ضعف المبلغ المذكور إلا أن الإظهار التباينى زيد بمقدار خمسمائة ضعفا (ليصل إلى مائة وخمسين ألفا). وفى نفس الوقت، فإن حد الكتلة قد ارتفع إلى أكثر من عشرة أضعاف (إلى ألفين). وإلى جانب هذه التحسينات فى الأداء، فلقد زادت سرعات المسح بشكل كبير، وأجريت معالجة البيانات بكمبيوترات مبنية داخليا. ومرة ثانية ـ كماهو الحال للرنين النووى المغناطيسى NMR ـ فإنه لا يمكن لمعمل بحوث (أكاديمى أو صناعى) من الطراز الأول أن يعمل بدون أجهزة حديثة من هذا النوع.



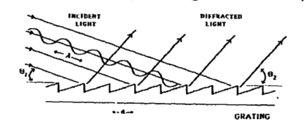
تشتت الأشعة السينية X-Ray Diffraction

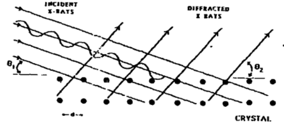
يهتم التركيب الجزيئى بأطوال الروابط، والزوايا بين الروابط، والموضع الفراغى للذرات فى المادة. وتوضح معرفة هذا الترتيب الخواص الكيميائية والفيزيائية للمواد، وتشير إلى آليات التفاعل كما تتعرف على

مركبات جديدة. وتقدم طرق تشتت الأشعة السينية ـ فى الوقت الحاضر ـ أقوى طريقة لمعرفة التركيبات الجزيئية لأى مادة يمكن الحصول عليها فى شكل بلورى.

فحين يسطع الضوء على مرآة خدشت عليها خطوط مستقيمة على أبعاد متساوية (محزوز الحيود)، فإن المرآة لا تزال تعكس بعض الشيىء. إلا أن شيئا ما يحدث حينما يكون الطول الموجى λ للضوء بنفس القدر مثل المسافة الفاصلة، d، بين خطوط المرآة. وحينئذ يتضمن شكل الانعكاس مناطق مضيئة عند زوايا خاصة يمكن تحديدها بالنسبة λ إلى d. ويسمى هذا الشكل "نمط التشتت"، وهو يتكون من تداخلات بناءة وهدامة بين موجات الضوء، تشبه تلك التى تحدث حين تتحد موجتان مائيتان. وإذا تم التعرف على الفاصل بين الخطوط d، فإن الطول الموجى λ للضوء يمكن تحديده بقياس الزوايا التى توجد عندها المجالات المضيئة لنمط التشتت.

والأشعة السينية هى عبارة عن أشعة ضوئية، مثل الضوء المرئى، إلا أن العين البشرية لاتستطيع رؤيتها، حيث يبلغ طولها الموجى بضعة أنجسترومات A5 فقط (الضوء الأخضر له طول موجى ٥٠٠ر٥ (خمسة آلاف وخمسمائة) أنجستروما ـ بينما يبلغ طول الأشعة السينية نحو أنجسترومين. ولاتوجد أى ورشة تشغيل ميكانيكية تستطيع أن تخدش مرآه بخطوط متباعدة بعدة أنجسترومات فقط لتصنع محزوز الحيود للأشعة السينية، إلا أن الطبيعة تمدنا بمحزوز حيود ممتاز للأشعة السينية فى شكل بلورات طبيعية. فالمسافة المنتظمة بين الذرات تقوم بعمل شبيه بمراكز تشتت منتظمة التباعد، وبالتالى فإن الأشعة السينية تتشتت بواسطة البلورة. وفى هذه الحالة فإننا نعرف الطول الموجى للأشعة السينية، وبالتالى فإننا نستخدم الزوايا التى تظهر عندها مناطق مضيئة (مثل ظهورها على لوح فوتوغرافى) لنحدد الأبعاد الذرية.





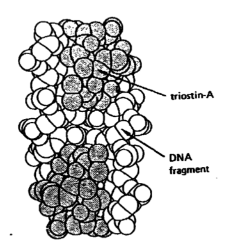
البلورات مثل محزوز الحيود تشتت الضوء.

والبلورة المكونة من نوع واحد من الذرات الأحادية (مثل الفلز النقى) تبين نمطا تشتتيا بسيطا، وتكون الفواصل بين الذرات منتظمة أيضا فى بلورة جزيئية، مثل النفثالين الصلب $C_{10}H_8$. إلا أنه توجد الآن عدة أنواع من الفواصل [الأبعاد] والتى تساهم فى صنع الشكل التشتتى. أولا هناك الفاصل بين مراكز جزيئات النفثالين $C_{10}H_8$ المتجاورة. وبالإضافة إلى ذلك، فهناك أيضا الفواصل المحددة بأطوال روابط الكربون ـ كربون، والكربون ـ هيدروجين الثابتة، وزوايا الرابطة الجزيئية. ويصبح الشكل التشتتى أكثرتعقيدا الآن. إلا أنه يمكن على الرغم من ذلك ـ باستخدام الأجهزة الدقيقة والكمبيوترات الحديثة ـ استخلاص التركيب الجزيئى الكامل من هذه الأشكال. ولو حصلنا على بلورة مثالية من المادة النقية، فإن هذا النوع من التحليل يمكن استخدامه سواء أكانت البلورة من مادة غير عضوية، أو عضوية فلزية، أو عضوية، أو فلز، أو معدن، أو جزيىء كبير له أصل بيولوجى. ويكشف النمط التشتتى للأشعة السينية عن أى الذرات متصلة ببعضها بعضا، كما يكشف عن أطوال الروابط وزوايا الروابط والهندسة الجزيئية. بل يشير أيضا إلى كيفية تحرك الذرات، وكيف تتوزع الشحنات بينها! لقد أضحت الصورة قريبة كما لو كنا نستطيع "رؤية" الذرات فى داخل الجزيىء.

تطبيقات Applications

لقد أصبحت طريقة تشتت الأشعة السينية جزءا تكميليا أساسيا فى التخليقات غير العضوية، والعضوفلزية، والعضوية. وحينما يمكن تنمية بلورة من مادة مجهولة، فإن تعيين التركيب باستخدام الأشعة السينية يمكن أن يكشف النقاب عن هوية الجزيىء، وتركيبه، وهيئته البنيوية. وفى وجود الطرق الآلية لتفسير البيانات بالكمبيوتر، فإن التعقيد الجزيئى لم يعد يشكل عائقا كبيرا. وفى الحقيقة، فإن ضرورة توافر المادة فى شكل بلورة أحادية [مفردة] يشكل أحد أهم العوائق الرئيسية لمدى إمكانية التطبيق لهذه الطريقة الفعالة. وحين يمكن الحصول على بلورات أحادية فإنه يمكن فحص أكثر الجزيئات البيولوجية تعقيدا.

وعلى سبيل المثال، فإن تحليل التركيب بالأشعة السينية قد أصبح أداة حيوية لفهم الآليات المحددة لطريقة عمل الدواء. وتعطى هذه الدراسات على الحوامل الجزيئية، والمثبطات، والمضادات الحيوية، معلومات عن الهندسة الخاصة للموقع المتقبل، وهى خطوة أولى نحو تصميم الدواء. وأحد الأمثلة هو التحديد الحديث للأسلوب الذى يقوم به الدواء الناجع ـ ترايوستين A ـ بإلصاق نفسه على قطعة من الحمض النووى دنا DNA.



الأشعة السينية تظهر كيف يرتبط الدواء

مع الحمض النووى كنا DNA

وحين تظهر خواص بيولوجية مفيدة لمنتج طبيعى، فإنه يجب معرفة الصيغة الجزيئية قبل تحقيق أى تقدم نحو التخليق الكيميائى. وإذا أمكن بلورة المادة الفعالة، فإن الأشـعة السينية تستطيع أن تمهد لهذه المعلومات الضرورية . وتمتد الأمثلة التى ذكرت من قبل فى الفصل الثالث ـ أ ـ من فرمونات الحشرات للتحكم فى المبيدات فى الزراعة والغابات، إلى هرمونات النمو لزيادة إنتاج الغذاء، والعلف، والكتلة الحيوية. وبطريقة مشابهة، فإن تركيبات التوكسينات من الضفادع الاستوائية السامة، والحياة البحرية السامة، وعيش الغراب السام، قد دفعت الدراسات حول المرسلات العصبية، وإنتقال الأيون، والعوامل المضادة للسرطان. ولقد وجد حديثا أن بذور *اسيسبانيا دراموندى* ـ وهى شجيرة معمرة تنمو فى الحقول المبللة على طوال السهول الساحلية من فلوريدا إلى تكساس [بأمريكا] ـ تفرز مركبا من المحتمل أن يكون مضادا للسرطان. ولقد وجد أن تركيز أكثر المركبات ـ الموجودة فى البذور ـ فاعلية يصل إلى نصف جزء فى المليون، ولذلك فإن ألف رطل من البذور أعطت كميات بالملليجرام فقط، ولقد تم تحديد تركيب هذا الجزيىء، المسمى سيسبانيميد sesbanimide، بواسطة تشتت الأشعة السينية لبلورة تزن عشرة ميكروجرامات فقط.

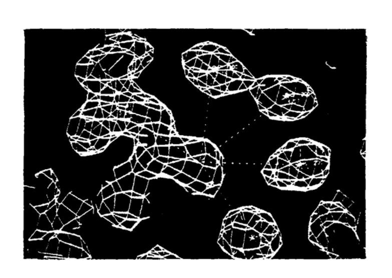
سيسبانيميد عقار مضاد للسرطان؟

تحليل بالأشعة السينية لعشرة ميكروجرامات فقط!

ولقد أظهر هذا التحليل تركيبا جديدا مبتكرا ثلاثى الحلقة لم يكن معروفا من قبل فى الطبيعة أو بين المركبات العضوية التخليقية. وبهذه المعارف بدأ الكيميائيون التخليقيون فى اختراع أساليب تخليقية لعمل السيسباتيميد والمركبات الوثيقة الصلة به.

الرسومات الجزيئية Molecular Graphics

لقد استخدمت - لبعض الوقت - برامج الرسومات البيانية المعدة بالكمبيوتر فى صنع النماذج [النمذجة أو التنميط] وضبط التراكيب طبقا لخرائط الكثافة الإلكترونية للجزيئات المستنبطة من الأشعة السينية . ولقد ظهرت فى السنوات القليلة الماضية، على أية حال، تطورات جديدة أدت إلى زيادة كبيرة فى القدرة على تصوير الترتيبات الجزيئية المعقدة. ولقد أصبحت وحدات رسومات الكمبيوتر الآلية متاحة حديثا، وتعرض التركيب الجزيئى فى ثلاثة أبعاد، مع القدرة على تدوير الجزيىء ببطء، وإظهار المكونات الجزيئية محل الإهتمام بالألوان. وتستطيع حتى العين غير المدربة، أن تشعر بالعلاقات الفراغية ثلاثية الأبعاد، والتى كان يمكن أن تمر دون ملاحظتها بدون هذه المميزات التجهيزية. وحيث أن هذه القدرات أصبحت متوافرة بشكل أكثر انتشارا، فمن المؤكد أنه سينظر إليها بوصفها أداة تحليلية أساسية لربط التركيب الجزيئى بالوظيفة الجزيئية، خاصة بالنسبة للجزيئات البيولوجية.



تظهر رسومات الكمبيوتر التراكيب الجزيئية فى الأبعاد الثلاثة

التشتت النيوترونى Nutron Diffraction

يعتبر تشتت النيترونات مكملا لتشتت الأشعة السينية وله استخدام هام بالنسبة للكيمياء التركيبية. فالنيوترونات ـ بسرعاتها عند درجة حرارة الغرفة ـ لها أطوال موجية يمكن مقارنتها بالمسافات بين الذرات فى التركيبات البلورية. ولذلك فحين يتم تفرقها من المواد البلورية، فإنها تعطى أنماطا تشتتية. وحتى نصبح عمليين، فإننا نحتاج إلى أشعة نيترونية عالية الشدة، يمكن الحصول عليها فقط من مفاعلات نووية. وإذا وجدت على أية حال، فهناك ميزتان تنفرد بهما النيترونات على الأشعة السينية؛ الأولى أن شدة تشتتها من البروتونات يمكن مقارنتة بتلك الناتجة عن الأنوية الأثقل، وبالتالى فإن التشتت النيترونى يعطى معلومات أكثر دقة عن مواقع وترابط ذرات الهيدروجين. والثانية أن النيترون له عزم مغناطيسى، وبالتالى فإن التفرق النيترونى يمكن استخدامه لدراسة التراكيب المغناطيسية.

تطبيقات Applications

لقد كان من بين إنجازات بحوث التشتت النيوترونى فى العقد الماضى تحديد تراكيب الموصلات الفائقة المغناطيسية، وتحديد التنظيمات الفراغية لتجمعات الجزيئات الكبيرة مثل الريبوسومات، وكذلك موقع ذرات الهيدروجين فى الروابط الهيدروجينية التى تحدد تراكيب البروتينات.

الرنين الإلكترونى المغزلى Electron Spin Resonance

تحتوى أغلب الجزيئات على عدد زوجى من الإلكترونات التى تظهر فى شكل أزواج ذات دوران مغزلى معاكس. إلا أن حدوث تفاعل يتم فيه انتقال إلكترون يستطيع أن يخلق أصنافا بها الكترون غير متزاوج (مثل الجذور الحرة والجذور الأيونية). وتعطى الإلكترونات غير المزدوجة خواصا مغناطيسية للجزيىء، فهى التى تسمح باكتشافه وتشخيصه بواسطة طريقة الرنين الإلكترونى المغزلى .ESR وتتكون أجهزة الرنين الإلكترونى المغزلى من مغناطيسات قوية، وأجهزة موجات قصيرة ميكرو (تعتمد أساسا على تقنيات الرادار)، وأجهزة الكترونية حساسة، بالإضافة إلى كمبيوتر مكرس عادة للجهاز.

تطبيقات Applications

على الرغم من أن الجزيئات ذات الإلكترونات غير المزدوجة تكون فعالة فى الأغلب، فإن لها أهمية فى العديد من العمليات الكيميائية والبيولوجية؛ عادة كوسائط إنتقالية. وعلى سبيل المثال، تصدر إشارات رنين إلكترونى مغزلى من المواد المخلقة ضوئيا عند تشعيعها. وتنشأ هذه الإشارات من وقائع إنتقال الكترون أولية

نشطت بواسطة امتصاص الضوء بالصبغات المخلقة ضوئيا، ولقد كانت دراستها هامة فى فهم آليات التخليق الضوئى. وتنتج الجذور العضوية والجذور الأيونيـة طيفا فريدا للرنين الإلكترونى المغزلى يسمح بالتعرف عليها. وبالإضافة إلى ذلك، فإن شكل الطيف يعطى معلومات عن توزيع الكثافة الالكترونية فى الجزيىء.

قراءات إضافية

Chemical & Engineering News

"Fourier-Transform Mass Spec Joins Analytical Repertoire" by S.C. Stinson (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 18-19, Mar. 18, 1985.

"Modern NMR Spectroscopy" by L.W. Jelinsky, vol. 62, pp. 26-40, Nov. 5, 1984.

"Field Flow Fractionation Used to Separate DNA" (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 23-25, Apr. 30, 1984.

"Potentiometric Electrode Aims to Measure Antibody Levels" by R.L. Rawls (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 32-33, Apr. 2, 1984.

"Zero-Field NMR Advances Molecular Structure Determinations" by R.M. Baum (C.& E.N. staff), vol. 61, pp. 23-24, Dec. 12, 1983.

"Multiple Quantum Technique Extends NMR" by R.M. Baum (C.& E.N. staff), vol. 61, pp. 30-31, Jan. 3, 1983.

"Mass Spectrometry/Mass Spectrometry" by R.G. Cooks and G.L. Glish, vol. 59, pp. 40-52, Nov. 30, 1981.

Science

"The Use of NMR Spectroscopy for the Understanding of Disease" by G. Radda, vol. 233, pp. 640-645, Aug. 8, 1986.

"Multiple Quantum NMR Spectroscopy" by M. Murowitz and A. Pines, vol. 233, pp. 525-531, Aug. 1, 1986.

"Two Dimensional NMR Spectroscopy" by A. Box and L. Lerner, vol. 232, pp. 960-967, May 23, 1986.

"The 1985 Nobel Prize in Chemistry" (for x-ray crystallography) by H.A. Hauptman and J. Karle, vol. 231, pp. 309-432, Jan. 24, 1986.

"High Resolution NMR of Inorganic Solids" by E. Oldfield and R.J. Kilpatrick, vol. 288, pp. 1537-1543, Mar. 29, 1985.

سيس بلاتين : النوع القوى الصامت

Cisplatin - The Strong, Silent Type

السرطان ماكر يتخفى بأناقه، ولابد من محاربته، فهو يستحوذ بشكل ما على خلية ظلت تعمل بطريقة طبيعية لسنوات، ثم يعبث بمركز التحكم فيها - النواة - ويجعلها تنتج خلايا سرطانية بمعدل ملفت للانتباه وغير صحى. ويبدو أن هذا العدو لا يمكن إيقافه. ولحسن الحظ فلقد فتح العلماء بابا من أبواب الحرب على السرطان، عن طريق جزيىء خجول، وغير معوق يسمى سيس بلاتين.

سيس بلاتين هو مجرد أحد أشكال مركب البلاتين؛ يسمى داى أمين داى كلوروالبلاتين. وبالرغم من اسمه الطويل إلا أنه جزيىء بسيط بدرجة مدهشة، يتكون من مجموعتى أمونيا (NH_3) وذرتى كلور مربوطة بذره بلاتين. ويأتى هذا المركب فى شكلين (سيس وترانس)، وبشخصيتين مختلفتين جدا.

إن مركب سيس داى أمين داى كلوروالبلاتين، cis DDP، أو سيس بلاتين، هو الشكل الأكثر فعالية فى محاربة السرطان، على الرغم من أن ترانس داى أمين داى كلوروالبلاتين، trans DDP، يبدو أنه يعمل بسلوك مشابه. ولقد كان مثيرا للبلبلة فى أول الأمر لماذا يكون أحد أشكال داى أمين داى كلوروالبلاتين DDP أكثر فاعلية بشكل كبير جدا عن الآخر، بينما تبدو طريقة عملهما متشابهة جدا. السيس بلاتين له طريقة جيدة جدا فى إختراق خطوط الأعداء دون اكتشافه، وعندئـذ، وبمجرد أن يصبح داخل نواة الخلية، يعمل السيس بلاتين بطريقة سرية ليعوق تكاثر الخلية. ويعمل الترانس أساسا نفس الشيىء، إلا أنه يقوم دائما بفضح نفسه قبل تكاثر الخلية، فيتم التعرف عليه وإزالته من النواة قبل إنجاز مهمته.

ولكن كيف يتم ذلك؟ حسنا، لقد ألقى البحث بعض الضوء على هذه القصة. فعلى ما يبدوا أن كل من جزيئى داى أمين داى كلوروالبلاتين DDP يتم أخذهما بسهولة فى الخلية ويرتبطان مسبقا مع حمض الخلية النووى دنا DNA ليكون ناتج إضافة مع الحمض النووى دنا DNA.

وفى الواقع يبدو أن بداية الحل يكمن فى حقيقة أن السيس داى أمين داى كلوروالبلاتين cis-DDP يربط بشكل ثابت بين حلقتى جوانين متجاورتين فى حمض الخلية النووى دنا DNA، بينما ينتج ترانس داى أمين داى كلوروالبلاتين - trans DDP تنوعا من الروابط العكسية بين قواعد ذات نيكليوتيد واحد أو أكثر بينها. وكل الخلايا لديها آلية تستطيع بها أن تلاحظ بها الاختلالات، وتحاول إصلاحها ما أمكن. وفى حالة ترانس داى أمين داى كلوروالبلاتين - trans DDP فلقد ارتكب هذا المركب الخطأ بكونه أصبح ملحوظا جدا - فتصبح

نواتج إضافة مركبات الترانس غير مرغوبة، ويتم التعرف عليها، وإزالتها فى غضون ساعات قليلة من تكوينها. إلا أن السيس بلاتين الماكر لايتم ملاحظته بسهولة وينجح فى أن يبقى فى مكانه متداخلا مع محاولات حمض الخلية النووى دنا DNA للتكاثر. ونحن نعتقد الآن أن هذه هى الكيفية التى يحارب بها السيس بلاتين نمو السرطان بدقة.

trans | cis

وعلى الرغم من أن السيس داى أمين داى كلورو البلاتين cis DDP أكثر سمية لخلايا السرطان منه للخلايا الطبيعية، فإنه - مثل أشكال أخرى كثيرة من العلاج الكيمياتى - يحمل معه تأثيرات جانبية ضارة للمريض. إلا أن الأمل معقود على أن البحث فى أعمال هذا الدواء البسيط سوف يشير إلى الطريق نحو عوامل مشابهة مضادة للسرطان، وفعالة بنفس القدر، ولكن بدون الآثار الجانبية السيئة.

وسوف تنال من ذلك السرطان الماكر المتأنق آجلا.



٥ ـ ج ـ التجهيز والرخاء القومى

Instrumentation and the National Well-Being

كما نوقش فى الفصول السابقة، فإن الأجهزة المتطورة قد ظهرت بوضوح فى مناقشاتنا عن الرصد البيئى، والتطبيقات الاقتصادية فى الكيمياء. فالطرق الخاصة بعلوم الأسطح لها أهمية بالغة للتقدم الذى حدث فى الحفز الذى تعتمد عليه صناعات عديدة جدا. وتلحق الكروماتوجرافيا بمطياف الكتلة، وقياس طيف الليزر، كأداة تستخدم كل يوم فى الكيمياء التحليلية. كما يعتبر تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء مثالا للطرق الطيفية العديدة التى تجد استخداما فعالا فى قياسات ورصد البيئة، وكذلك فى تطبيقات البحوث.

التجهيزات فى علم الأسطح

Surface Science Instrumentation

يعتبر علم الأسطح مجالا سريع النمو، ويرجع ذلك إلى حد كبير لتطور الأجهزة القوية التى تستطيع كشف التركيب الذرى والتكوين الكيميائى للأسطح. ولقد تم تنشيط هذا المجال أيضا بواسطة مدى واسع من تطبيقات هامة. فالخواص الكهربية للأسطح والرقائق ـ على سبيل المثال ـ مهمة فى تصغير الأجهزة شبه الموصلة، وبالتالى فقد جذبت الأسطح والرقائق اهتمام كل من الفيزيائيين والكيميائيين، فهم يقومون بالبحث فى عملية حفر الأسطح [بمحلول] للسماح بإزالة طبقة سمكها بضع ذرات فى شكل دقيق الملامح (دائرة كهربية). وهناك مشكلة أخرى تشكل اهتماما بحثيا حاليا، وهى نمو طبقة رقيقة شبه موصلة (على سبيل المثال غشاء من السيليكون) حين يتكثف البخار على سطح بارد. ولقد وجد أنه حين تتكثف ذرات السيليكون على سطح بلورى، فإنه يمكن تثبيت الخواص الكهربية للشريحة الرقيقة المتكونة عن طريق التركيب البلورى الرابض أسفلها (النمو الابيتاكسى [الطبقى])، والأمل فى فهم الحفز على مستوى أساسى هو أحد أكثرالجبهات التى تم فتحها بهذه الأجهزة الجديدة دلالة وإثارة.

أجهزة لدراسة الأسطح

Instruments for the Study of Surfaces

تقوم الطرق المختلفة لعلم الأسطح بجس السطح بواسطة جسيمات أو ضوء (فوتونات). ولقد أثبتت الإلكترونات، والأيونات، والذرات المتعادلة، والنيترونات، والذرات المثارة إلكترونيا أنها من الجسيمات المفيدة

فى هذا الصدد. وتمتد مجسات الإلكترون من مجال الأشعة السينية إلـى مجـال الأشـعة تحت الحمـراء. وحيـن تستخدم الجسيمات، فإن الأوساط ذات التفريغ الفائق تصبح ضروريـة ($١٠^{-٩}$ ـ $١٠^{-١٠}$ تور). وعلـى النقيض فإن مجسات الفوتون يمكن أن تكون فعالة حيـن يصبـح السـطح ملاصـقا لغـاز عند ضغط مرتفـع أو ملاصـقا لسائل، وهى الظروف التى يتم عندها حدوث الحفز على السطح فعلا.

والسؤال الرئيسى حول الكيمياء التى تحدث على سطح ما يدور حول التركيب الجزيئى لتلك الجزيئات التى أصبحت ملتصقة بالسطح. فإذا كان كل جزيىء متماسكا أساسا (ممتزا فيزيائيا) بحيث لم يتغير تركيبة وترابطه إلا قليلا، فإن السطح يهيئ فقط المكان لحدوث التفاعل، مجمـدا حركـة المتفـاعلات فـى مكانهـا إبـان إنتظارهـا لمصيرها. ولكن إذا تفاعل الجزيىء مع السـطح (إمـتز كيميائيـا)، فإنـه يكتسـب شـخصية كيميائيـة جديـدة لهـا سلوك كيميائى مختلف.

جدول ٥ ـ جـ ـ ١ : التجهيزات ذات الصلة بالكيمياء على الأسطح

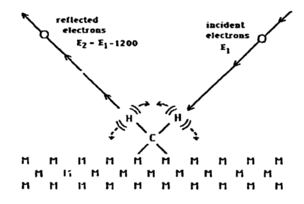
الطريقة	الاسم المختصر	تقذف أو تشع بـ	الأسس الفيزيائى	المعلومات التى يتم الحصول عليها
طيف فقد طاقة الإلكترون	EELS	الإلكترونات ١–١٠ الكترون فولت	الإثارة الإهتزازية لجزيئات السطح	التركيب الجزيئى، وترابط السطح للجزيئات الممتزة
طيف الأشعة تحت الحمراء	IRS	الضوء تحت الأحمر	الإثارة الإهتزازية لجزيئات السطح	التركيب الجزيئى للجزيئات الممتزة
فك الإمتزاز الحرارى	TDS	حـــــرارة	فك الإمتزاز بالحرارة للجزيئات الممتزة	طاقة ربط السطح
طيف المثقب	Auger	الكترونات، ٢-٣ الكترون فولت	تيعنث الكترونات من ذرات السطح	تركيب السطح
تشتت الإلكترونات قليلة الطاقة	LEED	الكترونات ١٠–٣٠٠ الكترون فولت	تناثر خلفى، تشتت	التركيب الذرى للسطح
طيف الكتلة الأيونى الثانوى	SIMS	أيونات ١–٢٠ كيلو الكترون فولت	قذف ذرات السطح للخارج كأيونات	تكوين السطح

ويسرد جدول ٥ ـ جـ ـ ١ ستة أنواع لقياسات علم الأسطح التى تعطى أكثر إفـادة حـول تركيـب الجزيئـات الممتزة. وهناك أجهزة أخرى عديدة تدلنا على تركيب السطح، وتكوينه، وترابطه فى الطبقـات القليلـة الأولـى.

ويمكن أن يؤدى استخدام طريقتين متكاملتين معا - أو أكثر - إلى زيادة دلالة أى قياس يتم استخدامه منفردا بدرجة كبيرة.

وتعتبر الإلكترونات مجسات مفيدة للسطح لأنه يمكن التحكم فى طاقاتها - وبالتالى أطوالها الموجية - بدقة عن طريق فروق الجهد المعجلة للسرعة. و يقترب الطول الموجى للإلكترون - عند طاقة منخفضة بالقرب من خمسة وعشرين إلكترون فولت - من قيمة الفاصل بين الذرات فى الفلزات، وبالتالى فإن شعاعا من هذه الإلكترونات المنعكسة من السطح سوف يظهر تأثيرات تشتتية. ومن ثم، فيمكن أن يلعب تشتت الإلكترونات قليلة الطاقة، LEED، نفس الدور فى تحديد مسافات الروابط وزوايا الروابط فى كيمياء الأسطح مثلما يلعب تشتت الأشعة السينية دورا فى الكيمياء التركيبية للجوامد. ويكشف تشتت الإلكترونات قليلة الطاقة LEED التركيب الذرى للأسطح النظيفة، وكذلك أى انتظام فى رص الذرات والجزيئات الممتزة على السطح.

وفى تأثيرات الطيف الثاقب (Auger وتنطق "أو - جى") فإن الإلكترونات عالية الطاقة (٢,٠٠٠ - ٣,٠٠٠ إلكترون فولت) التى ترتطم بذرة، سوف تتسبب فى أن تقذف هذه الذرة [إلى الخارج] إلكترونات ثانوية من غلاف داخلى. ويتم تحديد طاقة الإلكترون المقذوف من خلال مستويات الطاقة للذرة التى خرج منها، وبالتالى فإن قياسات طاقة الإلكترون تحدد الذرة. وحيث أن الإلكترونات الضاربة لاتتخلل السطح بعمق، فإن هذه الإلكترونات الثانوية تكشف - بحساسية عالية جدا - تكوين طبقات السطح القليلة الأولى. ويمكن أن تكون هذه المعلومات هامة، لأن شوائب السطح وعدم إنتظامه [عدم تناسقه] تستطيع أن تحكم على كيمياء السطح. وبالتالى فإن توليفا من الطيف الثاقب وتشتت الإلكترونات قليلة الطاقة LEED يستخدم باستمرار للتأكد من نظافة السطح المطلوب دراسته، وخلوه من العيوب.



إهتزازات جزيئات السطح لطيف فقد طاقة الالكترون - فقد الطاقة يحدد الحالة الإهتزازية

وطيف طاقة الإلكترون المفقودة (EELS) له فائدة خاصة، لأنه يكشف الترددات الاهتزازية المتوافقة للذرات والجزيئات المرتبطة بالسطح. ويستخدم الكيميائيون هذه الترددات الاهتزازية للجزيئات الغازية باستمرار لتحديد أى الذرات مرتبطة ببعضها بعضا ــ ومدى قوة الروابط، وتوزيع جزيئاتها هندسيا (أنظر طيف الأشعة تحت الحمراء فيما يلى فى هذا الفصل). وفى طيف طاقة الإلكترون المفقودة EELS يرتد شعاع إلكترونى ـ ساقط بطاقة معلومة ـ من سطح فلزى إلى محلل للطاقة، فإذا اصطدمت الإلكترونات بمنطقة قد تم فيها إمتزاز جزيىء، فإن هذا الجزيىء يمكن أن يظل مهتزا فى واحدة من حركاته المميزة. والطاقة اللازمة لعمل ذلك ـ التى يتم تحديدها بتردد الحركة الاهتزازية ـ تطرح من طاقة الحركة للإلكترون [الساقط]. وتعطى قياسات فقد الطاقة لهذه الإلكترونات من الشعاع المنعكس طيفا إهتزازيا للجزيئات الممتزة.

لقد تم استخدام التناثر الأيونى من الأسطح لتحليل تكوين السطح بحساسية فائقة؛ ٩١٠ ذرات / سم٢. وفى تحليل طيف كتلة الأيون الثانوى SIMS، فإن الأيونات المتعادلة والمتأينة والشظايا الجزيئية تقذف عن طريق الارتطام بأيونات غاز خامل لها طاقة عالية (١ ـ ٢٠ كيلو إلكترون فولت). ويحدد تحليل طيف تناثر الأيونات تكوين السطح عن طريق تغير الطاقة لأيونات الغاز الخامل عند تناثرها من السطح. ويزيل الحفر الأيونى الذرات من السطح طبقة تلو طبقة. ويؤدى الاستخدام المزدوج للحفر الأيونى والطيف الإلكترونى إلى تحليل عميق لملامح التكوين الكيميائى فى المنطقة القريبة من السطح. ويسمى هذا التجميع للطرق التجهيزية "طيف الكتلة الأيونى الثانوى الدينامى "dynamic SIMS" .

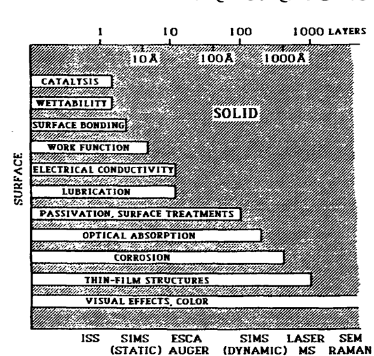
ويؤدى توافر مصادر الليزر ذات الشدة العالية إلى صحوة فى تطور مجموعة جديدة من الطرق الحساسة للسطح. وتمدنا طرق طيف الأشعة تحت الحمراء للسطح، وتحليل طيف ليزر رامان، وتحليل طيف توليد التوافق الثانوى للسطح ـ جميعها ـ بمعلومات عن الروابط الكيميائية للذرات والجزيئات الممتزة على السطح. وسوف تسمح لنا كل هذه الطرق الناشئة لعلوم الأسطح بمراقبة التفاعلات الكيميائية عند حدوثها على أسطح نظيفة تم تشخيصها جيدا. ويعتبر ذلك تطورا هاما فى الكيمياء، لأن الأسطح تمدنا بالحدود ثنائية الأبعاد للتفاعلات المسئولة عن الحفز غير المتجانس.

تحليل السطح Surface Analysis

يمكن استخدام أى طريقة قياس حساسة كأداة تحليلية، وهذا هو الحال فى علوم الأسطح. فيمكن اللجوء لكل من القدرات المذكورة فى جدول ٥ ـ جـ ـ ١ للاستعانة بها فى الاستخدام التحليلى فى تعقب أسئلة قد تكون متصلة عن بعد فقط بعلوم الأسطح. وعلى سبيل المثال، فإنه يمكن استخدام أحدث ما توصل إليه العلم من أجهزة مجسات الليزر الدقيقة المصممة لفك إمتزاز (إزالة) الجزيئات من فوق سطح صلب لاكتشاف وجود

مبيد حشرى على أوراق نبات. ولم تكن هذه القدرة ممكنة منذ عشر سنوات فقط، إلا أنها تسمح لنا اليوم أن نفكر فى تتبع كمية مبيد فى الاستخدام الحقلى، وثباتيته، وتجويته، والكيمياء الخاصة به. وبالطبع فإن الطرق التحليلية قد تكون مهتمة أيضا برصد وتوضيح التغيرات الكيميائية التى تحدث على سطح ما، أو فى وجود سطح ما. والعديد من هذه الدراسات التحليلية متعلقة بالحفز. ولقد أعطيت فى الفصل الرابع ـ جـ ـ أمثلة لاستخدام طيف طاقة الإلكترون المفقودة EELS لتحديد التراكيب الجزيئية التى توجد على السطح الحفاز إبان قيامه بوظيفته. إن مثل هذه التطبيقات قد منحت كيمياء تحليل الأسطح الذى يعد قسما من الأقسام الفرعية الجديدة فى الكيمياء التحليلية دفعة قوية.

ويعتبر عمق العينة الفعال أحد أهم الملامح لأى طريقة تحليل للسطح، وترجع أهمية عمق العينة إلى أن طريقة القياس يجب أن تكون ملائمة للظاهرة التى يتم دراستها. فعلى سبيل المثال، يتضمن الارتباط مع السطح، والقابلية للبلل [تغطية السطح]، والحفز، عدة طبقات ذرية فقط، بينما تتضمن معالجات الأسطح للتقسية من عشرة إلى ألف طبقة ذرية. ويبلغ عمق العينة النموذجى لطرق تحليل السطح الأولية طبقة ذرية واحدة، أو طبقتين، لتشتت الأيون منخفض الطاقة؛ أى خمس أنجسترومات عمقا لطيف الكتلة الأيونى الثانوى SIMS، وعشرين أنجستروما لطرق الثقب (أو ـ جى)، و مائة أنجستروم للحفر الأيونى الممزوج بطيف الكتلة الأيونى الثانوى SIMS. وتصل قياسات طيف ليزر الكتلة، ومجس الرامان الدقيق، والمجهر الإلكترونى المسحى (SEM) من ألف إلى عشرة آلاف أنجستروم (أى حتى ميكرون واحد). وكلما قل عمق العينة المطلوبة لطريقة القياس، كلما زادت دقة قدرتها على توضيح تكوين سطح العينة.



ماهو عمق السطح؟

يعتمد ذلك على ما تهتم به.

إن أحد التحديات الرئيسية فى تطور تجهيزات تحليل الأسطح هو دعم بعدها الكمى، فلقد اهتمت أغلب الأمثلة المعطاة بما يوجد هناك، ويجب أن نكون قادرين أيضا على تحديد كم يوجد هناك. وتوجد مشكلة أخرى هامة، هى تطوير المجسات الدقيقة التى تستطيع أن تمدنا بكل من المعلومات الكيميائية والوضعية عن أنواع الأسطح للعينات. وحاليا، فإن المجسات الثاقبة الدقيقة والمجسات الأيونية الدقيقة مفيدة فى هذا الصدد لمسح خريطة التكوين العنصرى، كما هو الحال فى كشف وجود التركيزات الضئيلة الملوثة من كل من الفوسفور والرصاص وموقعهما فى رقاقات السيليكون. وفى كل الأحوال، إلا أن هذه المجسات الدقيقة غير قادرة بعد على الكشف عن جزيئات عضوية كبيرة - مثل مسببات السرطان أو الأدوية العلاجية - وإجراء مسح لها. ويعتبر التعرف على الجسيمات الصغيرة هو أحد التحديات الأخرى الهامة لتحليل الأسطح، وهذا مهم خصوصا فى رصد البيئة حيث يمثل تحليل الهيدروكربونات المسرطنة الموجودة على الغبار الجوى والجسيمات الأخرى الهبائية مشكلة حالية.

الكروماتوجرافيا Chromatography

يقوم التحليل الكروماتوجرافى بفصل الجزيئات أو الأيونات بتوزيع الأنواع المختلفة بين طور متحرك وطور ساكن، فسريان سائل أو غاز بصفة مستمرة خلال أنبوبة (تسمى "عمودا") يعطينا الطور المتحرك. وقد يكون الطور الساكن إما جسيمات صلبة صغيرة معبأة فى الأنبوبة، أو جدران الأنبوبة نفسها فى حالة الأنابيب ذات القطر الصغير (الشعرية). فإذا دخلت دفقة أو زخة من مادة قابلة للذوبان فى الأنبوبة من أحد طرفيها، فإن المادة سيكون لديها قابلية لتلتصق بالسطح الثابت وتصبح ممتزة عليه، إلا أن التيار المستمر من المذيب المتجدد سيظل يعمل على إذابة هذه المادة الممتزة دافعا إياها إلى الأمام فى الأنبوبة. ويعتمد مدى سرعة حدوث عملية الإمتزاز، وفك الإمتزاز، بدرجة حساسة على تكوين هذه المادة وتركيبها. وبناء على ذلك فإن المواد المختلفة التى دخلت فى الأنبوبة معا فى ذات الدفقة سوف تتحرك بسرعات مختلفة خلال الأنبوبة، وبالتالى فإنها سوف تخرج فى أوقات مختلفة من الطرف الآخر.

إن طريقة الفصل هذه تستفيد من اختلافات ضئيلة فى الخواص مثل الذوبانية، الإمتصاصية، التطاير، الكيمياء المجسامية، وتبادل الأيون، ومن ثم يصبح فهم الكيمياء الأساسية لهذه التداخلات أساسيا للتقدم فى هذا المجال. ولقد أظهرت الكروماتوجرافيا السائلة نموا مدهشا منذ عام ١٩٧٠. ولقد تمت أغلب المبيعات السنوية الحالية - التى تبلغ أربعمائة مليون دولار - بواسطة صناع أمريكيين. ولقد أتى هذا النمو من خلال ابتكارات مثل الضغط العالى، والأطوار المتحركة ذات التكوينات المتغيرة ("الأطوار المتحركة المتدرجة") لتعطى

سرعات أعلى وإظهارا تباينا أكبر. ولقد صممت "الجزيئات المربوطة" كيميائيا كأطوار ثابتة، لتزيد الانتقائية ولتمد فترة الاستخدام المفيده للعمود. ولقد تحسن الكشف أيضا باستخدام الكواشف الكهروكيميائية والفلورومترية، وكواشف طيف الكتلة، التى تصل حساسيتها إلى كميات ضئيلة مثل ١٠-١٢ جراما. وعلى الرغم من أن الكروماتوجرافيا الغازية هى مجال قد سبق ظهوره بما يقارب عقد من الزمان، فإن التحسينات الهامة تستمر فى الحدوث. فيمكن الآن إنجاز الفصل السريع جدا فى عدة أجزاء من أعشار الثانية، كما تستخدم الآن الأجهزة المحمولة - فى حجم علبة الكبريت - فى خارج المعمل. ويمكن فصل مخلوط معقد إلى آلاف المكونات - فعليا - باستخدام الأعمدة الشعرية من السليكا المصهورة التى تعتبر ناتجا جانبيا مباشرا من تقنيات الألياف الضوئية للاتصالات. ويمكن حتى فصل مركبات تختلف فقط فى تركيب النظائر.

الكروماتوجرافيا السائلة عالية الأداء

High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)

خلال حقبة السبعينات، عاونت المفاهيم النظرية للسريان المعقد، وظاهرة انتقال الكتلة المتعلقة بالفصل الكروماتوجرافى، فى التصميم المثالى للعمود. وفى خلال نفس هذه الفترة، تم استخدام جسيمات السليكا ذات القطر الصغير (٣ - ١٠ ميكرونا) ذات المسامية المحكومة. ولقد أدت التطورات التخليقية فى كيمياء السليكا إلى تفصيل قطر الجسيمات، وقطر المسام، وتوزيع حجم المسام طبقا للمطلوب. ولقد أصبحت الأعمدة التى يبلغ طولها خمسة عشر سنتيمترا، وتزيد كفاءتها عن عشرة آلاف خطوة تكرير ("صفائح نظرية") تستخدم باستمرار اليوم.

ولقد حدث أيضا تطور رئيسى فى حقبة السبعينيات، وهو إدخال الأطوار المترابطة كيميائيا والتى يتم فيها تغطية أسطح السليكا المسامية تساهميا بجزيئات عضوية تحتوى على السيليكون (سيلانات عضوية). ولقد شكل استخدام وصلات هيدروكربونية (مثل n - أكتيل و n - أكتاديسيل) أهمية خاصة لجعل السطح يظهر وكأنه مذيب عضوى. ويصبح الطور السائل المتحرك - عندئذ - عبارة عن مزيج عضوى مائى مثالى. ويسمى ذلك كروماتوجرافيا الطور المعكوس (RPLC)، وهو يقدم الآن ما يزيد كثيرا عن خمسين فى المائة من كل عمليات الفصل الكروماتوجرافى السائلة عالية الأداء HPLC، ويعتبرملائما خصوصا للمواد القابلة للذوبان - جزئيا على الأقل - فى الماء (الأدوية، والكيمياويات الحيوية، والمركبات الأروماتية، وغيرها).

وفى النهاية فإن المعالج الصغير/الكمبيوتر يلعب دورا متزايدا، فأجهزة الفصل الكروماتوجرافى السائلة عالية الأداء HPLC "الذكية" هى محل تطوير لبرمجة الأداء. والكاشفات الجديدة - ذات الحساسية والانتقائية

المتزايدة ـ تلوح فى الأفق. ويعد طيف الليزر ـ على وجه الخصوص ـ بتقديم أجهزة عالية الحساسية لكشف كميات أقل من البيكوجرام (أقل من ١٠^{-١٢} جراما).

ونظرا لتحسينات الأداء، فإن الكروماتوجرافيا السائلة عالية الأداء HPLC لها تأثير رئيسى فى مجالات متباينة فى الكيمياء الحيوية، والطب الحيوى، والتطور الصيدلى، ورصد البيئة، والعلوم الجنائية. واليوم، فإن تحليل البيبتيد وعزله يتطلب الكروماتوجرافيا السائلة عالية الأداء HPLC نظرا لقوة فصلها وسرعتها. ويمكن تحليل الأحماض الأمينية عادة فى تتابع البروتين/البيبتيد باستخدام كروماتوجرافيا الطور المعكوس RPLC. وفى التحليل الاكلينيكى، يمكن متابعة الأدوية العلاجية باستخدام الكروماتوجرافيا السائلة عالية الأداء HPLC، ويتم إجراء تحليل الكاتكولامينات (وهى هامة "كمرسلات عصبية") عادة بواسطة كروماتوجرافيا الطور المعكوس RPLC واستخدام الكشف الكهروكيميائى. ويمكن ـ على سبيل المثال ـ إجراء تحليل الإنزيم المشارك، والهام، لتقدير مدى التلف فى القلب بعد حدوث ذبحة صدرية بسرعة بواسطة الكروماتوجرافيا السائلة عالية الأداء HPLC. كما يمكن إجراء تحليل الأنواع العضوية القطبية، ذات الوزن الجزيئى العالى، فى تيارات النفايات فى مجارى الصرف أو معالجات المصانع بواسطة الكروماتوجرافيا السائلة عالية الأداء HPLC، بينما يوصى بإجراء عمليات الفصل، والتحليل، للفينولات فى موارد المياه بواسطة كروماتوجرافيا الطور المعكوس RPLC. ويمثل تحليل المواد المخدرة، وأحبار الكتابة، والطلاء، والدم، فقط بعضا من التطبيقات الجنائية فى معامل الشرطة.

الكروماتوجرافيا الشعرية

Capillary Chromatography

يستخدم فى هذا النوع من الكروماتوجرافيا أنبوبة شعرية مفتوحة ذات طبقة رقيقة سائلة على جدارها الداخلى. ولقد بدأ الأمر باستخدام الكروماتوجرافيا الغازية (GC) الشعرية، إلا أن قابلية الزجاج للكسر كمادة خاملة تستخدم للأعمدة الشعرية فى الكروماتوجرافيا الغازية ثبطت حماسة العديد من المستخدمين المحتملين. ولدينا الآن أنابيب شعرية مرنة من السيليكا المصهورة ذات غطاء فوقى متبلمر ـ جاءت كناتج جانبى من تقنيات الألياف الضوئية. ولقد أدت هذه التطورات فى تقنيات الأعمدة الشعرية إلى تسويقها التجارى بكثافة فى حقبة السبعينيات. وتظهر الأعمدة الشعرية اليوم كفاءات بين ١٠^٥ إلى ١٠^٦ خطوة تقطير ("صفائح نظرية") وهى قادرة على فصل مئات المركبات ـ فعليا ـ فى مدى درجة غليان متقاربة. ولقد تم تطوير الطريقة بحيث يمكن الإدخال المباشر لعينات بمقدار النانوجرام (١٠^{-٩} جرام)، كما تم توجيه الكثير من الجهد نحو تحسين وإتقان كواشف للطور الغازى المتأين. ولقد جعلت الآن التقدمات المشتركة فى مجالات الأعمدة والكواشف من

الممكن عمليا إجراء التحليلات الكاشفة لتركيزات ضئيلة، أدنى من مستويات ١٠-١٢ جراما، بواسطة الكروماتوجرافيا الغازية الشعرية.

ويشد الانتباه بوجه خاص اتحاد الكروماتوجرافيا الغازية الشعرية GC مع طرق تعرف قوية؛ مثل طيف الكتلة، أو طيف الأشعة تحت الحمراء المحول بفورييه، كما ذكر من قبل فى الفصل الرابع ـ جـ. والطرق المشتركة قادرة الآن على التعرف بشكل نمطى على مركبات عديدة تمثل لنا أهمية، وموجودة فى خلائط معقدة بكميات لا تزيد عن النانوجرام. كما استخدمت الطرق المشتركة فى التعرف على الجزيئات البيولوجية الجديدة الهامة، بالإضافة إلى دراسات التمثيل الأيضى للدواء، والتطبيقات الجنائية، والتعرف على الملوثات البيئية ضئيلة التركيز.

إن لكل مائع درجة حرارة وضغط مميزان، لايمكن حين نتجاوزهما التفرقة بين أطواره الغازية والسائلة، وعند تجاوز هذه الدرجة الحرجة فإن المائع "فوق الحرج super critical" يظهر لزوجة منخفضة بدرجة غير اعتيادية، ويمكن أن يصبح مذيبا أفضل كثيرا فى الاستخدامات الكروماتوجرافية. وبالتالى فإن استخدام الموائع فوق الحرجة فى الكروماتوجرافيا الشعرية قد ظهر حديثا كاتجاه واعد لتحليل مخاليط متراكبة غير متطايرة. وحيث أن معاملات الانتشار للمذاب، فى المذيبات المائعة فوق الحرجة، ولزوجتها تفضل كثيرا السوائل العادية، فلقد تحسن الأداء الكروماتوجرافى بشكل كبير. وبالإضافة إلى ذلك فإن الشفافية الضوئية للموائع فوق الحرجة يجعلها جذابة بالنسبة لبعض طرق الكشف الضوئية.

تجزيىء مجال السريان

Field Flow Fractionation (FFF)

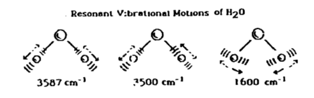
يصبح التحليل الكروماتوجرافى أكثر صعوبة فى تطبيقه حين يزداد الحجم الجزيئى، كما يصبح عديم الفاعلية فى فصل الجزيئات الكبيرة والجسيمات الغروية التى يتراوح قطرها فيما بين واحد من مائة إلى ميكرون واحد. وهناك ابتكار حديث قد يتجاوز هذه الصعوبات: تجزيىء مجال السريان. ففى طريقة تجزيىء مجال السريان FFF تنساب عينة سائلة خلال قناه انسياب رفيعة (١ر. ـ ٣ر. ملليمتر) شبيهة بالشريط. ويتم الحفاظ على اختلاف فى درجة الحرارة، أو المجال الكهربى، على جانبى الشريط. ويقوم كل مكون فى العينة بتوزيع نفسه بشكل يتم يتحدد بواسطة خواصه الانتشارية، واستجابته للمجال المطبق حراريا أو كهربيا. وبما أن السريان خلال القناة يكون أسرع انسيابا فى منتصف الشريط، فإن المواد التى يتم جذبها بالقرب من جدران الشريط تتحرك ببطء نسبى عن تلك المواد التى تستقر بالقرب من وسط التيار السارى بالقناة، ويتم تحقيق

الفصل بهذه الطريقة. وأحد الجوانب المفيدة لهذه الطريقة، هو أن شدة المجال المطبق يمكن تغييرها بشكل مقصود، ومبرمج، بواسطة الكمبيوتر خلال عملية الفصل.

ويكون هذا التدرج الحرارى فعال فى فصل أغلب المتبلمرات المخلقة، ويمتد مدى الكتلة للجزيئات والجسيمات التى تم تطبيق طريقة تجزيىء مجال السريان FFF بالنسبة لها من أوزان جزيئية تبدأ من ١٠،٠٠٠ حتى ١٨١٠، ويعنى ذلك الوصول إلى حجم جسيمات تبلغ أقطارها نحو مائة ميكرون. ويظهر أن طريقة تجزيىء مجال السريان FFF يمكن تطبيقها لأى مادة جزيئية، أو جسيمية معقدة، فى هذا المدى الواسع. ولقد شملت التطبيقات حتى الآن جزيئات ضخمة، وجسيمات ذات صلة بيولوجية، أو بيوطبية (بروتينات، وفيروسات، وجسيمات داخل الخلية، وليبوسومات، والدم الاصطناعى، والخلايا الكاملة)، والتى لها أهمية صناعية (كل من المتبلمرات اللاقطبية والمتبلمرات القابلة للذوبان فى الماء، ومخلفات الفحم السائل، والمحاليل الغروية، والسليكا الغروية) وكذلك المركبات الهامة بيئيا (الغرويات المحمولة بالماء والجسيمات الصغيرة المسماة بالرماد الطائر فى تجمعات الدخان).

طيف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectroscopy

يمكن رؤية الجزيىء تصويريا - وهو تخيل دقيق - كتجميع كرات خشبية تم ربطها معا - فى شكل هندسى ثابت - بيايات. بحيث تتناسب كتلة الكرات مع الكتل الذرية، وتتناسب قوة اليايات مع شدة الروابط الكيميائية. مثل هذا النموذج "الكرة والياى" له ترددات إهتزازية تتحرك فيها الكرات الخشبية للأمام والخلف فى شكل منتظم. ويتم تحديد هذه الترددات بواسطة الكتل، وثوابت الياى، والشكل الهندسى. وهكذا الجزيىء تماما؛ إذا تم قياس الترددات الاهتزازية التوافقية فإنها تعطى معلومات مباشرة عن المعمار [البناء الجزيئى].



الترددات الاهتزازية تظهر قوى الروابط والزوايا بينها (الحركات الاهتزازية التوافقية للماء)

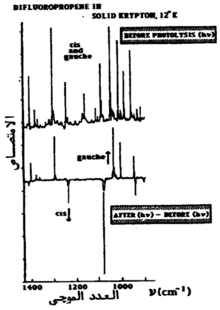
ولنعتبر جزيىء الماء على سبيل المثال، فإن هذا الجزيىء المنحنى - ثلاثى الذرة - له ثلاثة ترددات توافقية. تمتد فى إحداها الرابطتان للأمام والخلف معا، وتمتد فى الأخرى الرابطتان ولكن فى هذه المرة بخلاف بعضهما بعضا. وفى الاهتزازة المميزة الثالثة، فإن زاوية الرابطة تفتح وتغلق بالتبادل.

ولا تكسر هذه الاهتزازات الجزيئية الروابط، وبالتالى فهى تتطلب طاقة قليلة. وامتصاص الضوء هو أحد الطرق لإثارة هذه الاهتزازات، إلا أن الفوتونات ذات الطاقة المناسبة [للإثارة] تقع فى مجال الأشعة تحت الحمراء، أبعد كثيرا عن حساسية الرؤية بالنسبة للعين الآدمية. والاهتزازة الجزيئية النموذجية ـ مثل الحركة الانحنائية لجزيىء الماء ـ لها تردد مقداره ٤٫٨ × ١٠^١٣ اهتزازه [ذبذبة] فى الثانية. وهذا الرقم غير عملى لضخامته وعادة مايتم إدخاله فى شكل معقول بقسمته على سرعة الضوء والتى تغير الأبعاد إلى ١/سم أو سم^-١ (مقلوب السنتيمتر).

$$\frac{٤٫٨ \times ١٠^{١٣} \text{ ذبذبة / ثانية}}{٣ \times ١٠^{١٠} \text{ سم/ثانية}} = ١٦٠٠ \text{ سم}^{-١}$$

ويتم التعبير عن ترددات الأشعة تحت الحمراء دائما بمقلوب السنتيمتر (سم^-١) (يسمى فى بعض الأحيان "أعداد الموجه wave numbers" ويسمى قياس هذه الترددات الجزيئية الطيف الاهتزازى، أو طيف الأشعة تحت الحمراء.

وتكون هذه الترددات الاهتزازية مميزة جدا حتى أنها تمهد للحصول على "بصمة" محددة سهلة القياس لكل جزيىء. وهذه البصمة الطيفية، حين يتم قياسها بالنسبة لجزيىء محدد، فإنه يمكن استخدامها لتحديد ما إن كان هذا الجزيىء موجودا فى العينة، ولو كان كذلك، فما هو مقداره. وتكشف الترددات الاهتزازية أيضا عن التركيب الجزيئى، وقوة الرابطة فى الجزيىء، ولذلك فإنه يمكن استخدامها لمعرفة المعمار الجزيئى. وحين يتم دراسة مركب مجهول، فإن طيف الأشعة تحت الحمراء يعطينا واحدة من أسهل الطرق لتقرير احتمالية كنه هذا المركب.



يظهر طيف الفارق للأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريير التحول الدورانى الداخلى

ونظرا لأن طيف الأشعة تحت الحمراء ملىء بالمعلومات، فإنه أصبح أحد أدوات التشخيص النمطية فى الكيمياء. فقد توجد - فى قسم كيمياء كبير ذى إتجاه بحثى - ما بين خمسة إلى عشرة أجهزة طيف أشعة تحت حمراء تعمل بقدرات متفاوتة، تتراوح بين أجهزة بدائية، ذات قوة فصل قليلة نوعا، تستخدم لأغراض التدريب فى مناهج السنة الأولى المتقدمة للكيمياء، وأجهزة طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورير (FTIR) عالية الفصل، مهيئة لتحديد التراكيب الجزيئية والاستخدامات البحثية الخاصة.

أجهزة الطيف المدعومة [المعضدة] بالكمبيوتر Computer-Aided Spectrometers

تحتوى أجهزة طيف الأشعة تحت الحمراء البحثية على كمبيوترات لتسمح بالتشغيل المبرمج، وتجميع البيانات، ومعالجتها. ولقد كان الأثر الرئيسى للكمبيوترات - على أى حال — هو قدرتها على التحكم فى أداء أجهزة مقياس التداخل بتحويل فورير. ولقد أدى إتقان الحسابات لتحويل فورير (برنامج للحاسب الآلى)، بالإضافة إلى تخفيض تكلفة الكمبيوتر المصاحب له، إلى تحويل مقياس التداخل من مجرد جهاز بحوث مبتلى بمشاكل مزعجة، إلى آلة نمطية عالية الأداء تؤدى عملا شاقا. وأحد القدرات الجديدة بالملاحظة - التى جلبها الكمبيوتر - الدقة والسهولة التى يمكن بها طرح أحد الأطياف من الآخر لتأكيد التغيرات البسيطة، وهو ما يسمى بطيف الفارق. ويتعلق أحد التطبيقات الهامة المتصلة بطيف الأشعة تحت الحمراء للعينات البيولوجية حيث يحجب طيف الأشعة تحت الحمراء الثقيل للخلفية غير الفعالة التى تقع فيها العينة، الدلائل لتحول كيميائى مصحوب بوظيفة بيولوجية خاصة محددة حجبا تاما. وتسمح البيانات الرقمية بالطرح الطيفى الدقيق حتى يمكن حذف طيف الخلفية بالكامل لكشف التغيرات الطيفية محل الاهتمام.

وأحد الأمثلة الجلية الأخرى لمدى قدرة طيف الفارق تم تقديمها بواسطة التحلل الضوئى لجزيئات معلقة فى جسم صلب مبرد إلى درجة حرارة منخفضة جدا (عزل الهيكل matrix isolation)، فإذا تم طرح الطيف الرقمى قبل التحلل الضوئى من الطيف بعد التحلل الضوئى، فإن الملامح التى تتغير فقط هى التى يتم رؤيتها. وتظهر الملامح الطيفية لأى جزيىء يستهلك [بالتحلل] متجهة إلى أسفل، بينما تمتد ملامح الطيف للنواتج المتكونة إلى أعلى. ولقد استخدم ذلك - على سبيل المثال — للتمييز بين الشكلين *سيس cis* وجوش *gauche* لمركب ٢،٣-داى فلورو البروبان فى طيف مشوش لخليط معقد. ويستخدم الليزر المولف للتردد الامتصاصى لأحد النظائر "الدوارة rotamer" - مثلا شكل السيس - لتشعيع العينة الباردة، ويضيف امتصاص هذا الضوء طاقة كافية للجزيىء *سيس* ليسمح له بالتحول إلى الشكل *جوش*. وعندئذ يظهر فى طيف الفارق طيف الجزيىء *سيس* - كأنه طيف سالب، بينما يظهر طيف جزيىء *جوش* — موجبا، أما الامتصاصات الخاصة بالجزيئات الأخرى فلا تتغير، ولذلك فإنها - ببساطة - لاتظهر على الإطلاق.

تطبيقات Applications

لقد تم مناقشة تزاوج أجهزة طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييـر FTIR ـ مع الفصل الكروماتوجرافى الغازى فى مختلف الاستخدامات التحليلية. وكما ذكر فى السابق، فإن التحليل الطيفى بالأشعة تحت الحمراء يعتبر طريقة فعالة فى متابعة ودراسة الكيمياء الجوية خصوصا. وذلك لأن الجزيئات الغازية ذات الوزن الجزيئى المنخفض ـ التى تتضمن الفورمالدهايد، وحمض النيتريك، وثانى أكسيد الكبريت، والاسيتالدهايد، والأوزون، وأكاسيد الكلور والنيتروجين، وأكسيد النيتروز، وثانى أكسيد الكربون، والفريون ـ تعتبر مهمة. وهذه المواد هى شريك مؤثر فى الإنتاج الكيموضونى للدخاب [الدخان الضبابى]، وكذلك إنتاج المطر الحمضى، والاختلالات فى طبقة الأوزون فى الاستراتوسفير، وتأثير الدفينة [الصوبة الزجاجية]. ويظهر طيف الأشعة تحت الحمراء مكان وجود هذه الأشياء، ومقدار ما يوجد منها.

جدول ٥ ـ جـ ـ ٢ : طرق تجهيزية إضافية فى الكيمياء الحديثة

الجهـــاز	المعلومات التى يتم الحصول عليها
رنين أيون السيكلوترون	معدلات التفاعل لأيونات جزيئية غازية
رنين الليزر المغناطيسى	تراكيب جزيئية دقيقة، مشتقات حرة غازية
ليزر رامان	طيف اهتزازى
فلوريمتر Fluorimeter	زمن حياة، الجزيئات المثارة إلكترونيا
التلوانية الدوارة Circular dichroism	التراكيب المجسمة
مقياس سريان الخلية Flow cytomete	تصنيف الخلايا بالإثارة الليزرية
متتابع البروتين	تحليل آلى لتتابع البروتين
مخلق الأوليجونيكليوتيدات Oligonecleotide synthesizer	تخليق آلى لمقاطع مصممة من DNA
تشتيت الإلكترون	التركيب الجزيئى، الغازات
عداد الوميض	تتبع الآثار المشعة

تجهزات أخـرى

Other Instrumentation

لقد أجريت مناقشة مفصلة فى الفصل الخامس ـ أ، ب، جـ لأكثر من إثنى عشر نوعـا مختلفا مـن الأجهـزة المهمة فى تحديد الجبهات الحالية ـ والمتطورة ـ للكيمياء. وعلى الرغم من ذلك، فإن هذه القائمة ليسـت ـ بـأى حال ـ شاملة. ويسرد جدول ٥ ـ جـ ـ ٢ أنواعا إضافية من الأجهزة، وأنـواع المعلومات الكيميائية التى تعطيهـا كل منها، وطول هذا الجدول هو فقط إشارة إضافية للأهمية القاطعة للتجهيزات فى الكيمياء الحديثة.

قراءات إضافيـة

Chemical & Engineering News

"Instrumentation '86—Optical Spectroscopy" (C.& E.N. staff), vol. 64, pp. 34-42, Mar. 24, 1986.

"Instrumentation '86—Chromatography" (C. & E.N. staff), vol. 64, pp. 52-68, Mar. 24, 1986.

"Instrumentation '86—Mass Spectrometry" (C.& E.N. staff), vol. 64, pp. 70-72, Mar. 24, 1986.

"Low Cost FTIR Microscopy Units Gain Wider Use in Microanalysis" (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 15-16, Dec. 9, 1985.

"Affinity Chromatography" by Parikh and P. Cuatrecasas, vol. 63, pp. 17-31, Aug. 26, 1985.

"GC Detector Uses Gold Catalyst for Oxidation Reactions" by W. Worthy (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 42-44, June 24, 1985.

"X-Ray Technique May Provide New Way to Study Surfaces, Films" by W. Worthy (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 28-30, April 8, 1985.

"Centrifugal Force Speeds Up Countercurrent Chromatography" by S.C. Stinson (C.& E.N. staff), vol. 62, pp. 35-37, Nov. 26, 1984.

Science

"A New Dimension in Gas Chromatography" by T.H. Maugh II (Science staff), vol. 227, pp. 1570-1571, Mar. 29, 1985.

"Ion Beams for Compositional Analysis" (SIMS), by A.L. Robinson (Science staff), vol. 227, pp. 1571-1572, Mar. 29, 1985.

الفصل السادس

معادلة الخطر / الفائدة فى الكيمياء

The Risk Benefit Equation in Chemistry

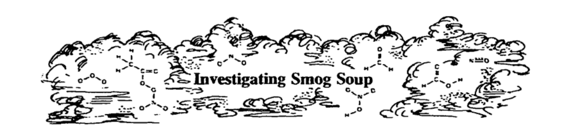
فحص حساء الدخاب [الدخان الضبابى]

Investigating Smog Soup

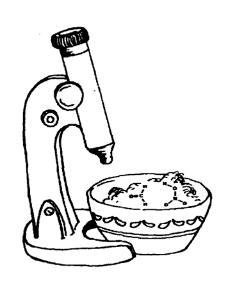
إن تلوث الهواء هو رسالة مرئية تذكرنا بالثمن الذى ندفعه أحيانا للتقدم. فالانبعاثات التى تصدر من آلاف المصادر تصب جما غفيرا من الجزيئات التى تتفاعل، وتعيد التفاعل فى الغلاف الجوى لتكون "حساء الدخاب [الدخان الضبابى]". ونحن على دراية ببعض المخاطر المحتملة لترك هذه العمليات بدون دراسة وبدون اختبار: توعك الجهاز التنفسى، والمطر الحمضى، وتأثير الدفيئة [البيت الزجاجى]. والمدهش أننى وإياك المذنبان الرئيسيان فى خلق هذه المكيدة الكريهة فى كل مرة ندير فيها سياراتنا، أو نفتح جهاز تكييف الهواء، أو جهاز التسخين المركزى! فالانتقالات، والتدفئة، والتبريد، والإضاءة، تعتبر مسئولة عن استهلاك نحو ثلثى طاقة الولايات المتحدة الأمريكية، التى اشتقت كلها تقريبا من احتراق البترول والفحم.

وتحديد العلاقات بين السبب والأثر [النتيجة] يبدأ ـ حتميا ـ بالتعرف على ماذا يوجد هناك من هذه الجزيئات بالغة الصغر، وقياسها ـ بتركيزات تبلغ فى ضآلتها أجزاء من البليون ـ فى هذا الوعاء المخلوط فى السماء. والتعرف على ماهى المواد الموجودة هناك، وكيف تتفاعل، ومن أين أتت، وماذا يمكن عمله من أجلها؛ كلها موضوعات تهم الكيمياء. ويحتاج السؤالان الأولان إلى تحليل دقيق للملوثات الضئيلة التركيز. ولقد قام الكيميائيون التحليليون، والكيميائيون الفيزيائيون، بتطبيق أكثر طرقهم حساسية لهذا العمل الاستكشافى بنجاح. وأحد الأمثلة هو جهاز تحليل **تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء**، فهذا الجهاز المحنك يستطيع أن يفحص خلال ميل ـ أو مايقرب من ذلك ـ هواء مدينة ما، ويحدد كل المواد الكيميائية الموجودة، ويدلنا على تركيزاتها حتى مستوى الأجزاء من البليون. والتعرف على المادة فى هذا التركيز المنخفض يشبه أن تطلب من آلة أن تتعرَّف عليك وسط الزحام فى حفل صاخب يحضره كل سكان الولايات المتحدة الأمريكية.

كيف يعمل هذا الجهاز الرائع؟ "الأشعة تحت الحمراء" تعنى الضوء خارج نطاق النهاية الحمراء مباشرة [الطرف الأحمر] من قوس قزح المرئى لعين الإنسان. وبالتالى فإن الضوء تحت الأحمر يصبح غير مرئى، على الرغم من معرفتنا أنه موجود من خلال الدفء الذى نحس به تحت مصباح أشعة تحت حمراء، إلا أن الجزيئات تستطيع أن "ترى" ضوء الأشعة تحت الحمراء. فكل جزيىء متعدد الذرات يمتص "ألوان" من الأشعة تحت الحمراء التى هى مميزة بشكل فريد لتركيبه الجزيئى، وبالتالى فإن كل مادة جزيئية لها "بصمة أصبع" من الامتصاص تحت الأحمر مختلفة عن أى مادة أخرى. وباختبار بصمات الأصابع هذى، يستطيع الكيميائيون التعرف على الجزيئات الموجودة.



وأحد الأمثلة لما يمكن عمله هو قياس الفورمالدهايد وحمض النيتريك كمكونات ضئيلة في دخاب لوس أنجلوس. فالاستكشاف غير مستوى البؤرة - باستخدام مسار طوله ميل تقريبا خلال الهواء الملوث - قد كشف نمو هذين العاملين السيئين خلال النهار، وربط إنتاجهما بعمليات كيميائية ضوئية بادر بها ضوء الشمس. ولقد أدت التجارب المستمرة إلى التشخيص التفصيلي للتركيزات المتزامنة والمتداخلة للأوزون، ونيترات البيرأوكسي أستيل (PAN)، وحمض الفورميك، والفورمالدهايد، وحمض النيتريك في الغلاف الجوي. ولقد أزالت هذه الاكتشافات أحد العوائق للفهم الكامل لكيفية انتهاء الجازولينات غير المحترقة، وأكاسيد النيتروجين الخارجة من أنبوبة العادم الخاصة بسياراتنا إلى الغلاف الهوائي كمهيج للعين والرئة. ولا ينهي هذا التقدم حساء الدخاب، إلا أنه خطوة كبيرة نحو هذه الغاية المرغوبة.



الفصـــل الســادس

معادلة الخطر والفائدة [المجازفة والمكسب] فى الكيمياء

The Risk/Benifit Equation in Chemistry

إن الجازولين هو خليط من الهيدروكربونات – أغلبها ألكانات وألكينات – ولكن مع إضافة مركبات أروماتية، أو تترا إثيل الرصاص، لتحسين قابليتها للاشتعال. وهو مادة سامة لاتشرب، والمواد الأروماتية مسببة للسرطان. وتترا إثيل الرصاص يمكن أن يسبب التسمم بالرصاص. وهذا الخليط [الجازولين] شديد القابلية للاشتعال، فهو ينتج - حين يحترق - المواد المؤذية والسامة: أكسيد النيتريك، وأول أكسيد الكربون. وربما يكون الجازولين هو أكثر المركبات خطورة على الإطلاق التى يقابلها الشخص العادى على أساس يومى. إلا أن نفس هذا الشخص العادى يخزن ما بين خمسة إلى عشرة جالونات فى منزله (فى خزان وقود السيارة)، وربما يشترى حوالى خمسمائة جالون من هذا السائل الخطر كل عام ثم يحرقها لينتج فى الغلاف الهوائى مائتين وخمسين ألف قدم مكعب من أكاسيد النيتروجين والكربون. وكل مدينة لديها العشرات من المستودعات لهذا السائل؛ محطات الجازولين. – بل ربما تخزن كل منها عشرة آلاف جالون فى جيرة مزدحمة دائما. وهذه الإمدادات لابد وأن يعاد ملؤها بالشاحنات التى تحمل كل منها عشرين ألف جالون وتسير بها خلال المدينة فى طرق المرور العادية.

هذا عمل فيه مجازفة! إلا أنه من المؤكد أن العامة (مثلى ومثلك) يعتقدون أن الفوائد هامة بدرجة كافية لتبرير المخاطر. وفى كل مرة تبدأ فيها إدارة سيارتك، فإنك ببساطة تقرر أن معادلة المجازفة والفائدة فى استخدامنا الطائش للجازولين تقع فى جانب الفائدة.

إن داى كلوروداى فينيل تراى كلورو الإيثان هو مبيد حشرى أنقذ حياة أكثر من ٥٠ (خمسين) مليون نسمة، ومنع آلاما لايمكن وصفها. لقد صنع ذلك بالتخلص - تقريبا - من الملاريا. وفى عام ١٩٥٩ - وهو فى قمة استخدامه - تم إنتاج مايزيد عن ١٥٦ (مائة وستة وخمسين) مليون رطل من هذا المركب الكيميائى - عادة يسمى د.د.ت – فى الولايات المتحدة الأمريكية وحدها. ولقد تم تعفير العديد من الآلاف من الناس بمادة الد.د.ت، من أعلى الرأس حتى إخمص القدم - فعليا - بدون ضرر ظاهر. ولقد خفضت هذه البرامج أعداد ضحايا الملاريا فى الهند وحدها من خمسة وسبعين مليونا فى عام ١٩٥٢ إلى أقل من مائة ألف بحلول عام ١٩٦٤. وفى سريلانكا، انخفضت أعداد حالات الملاريا من حوالى ثلاثة ملايين إصابة، مع حدوث إثنى عشر

ألف وفاة فى العام، إلى أقل من مائة إصابة، وبدون وفيات على الإطلاق. إلا أن إنتاج هذا المركب الكيميائى المنقذ للحياة قد تم تخفيضه بشدة، وأصبح عديم الاستخدام تقريبا فى الولايات المتحدة الأمريكية. والسبب أن الد.د.ت. قد تم الحكم عليه بأن خطره محتمل بسبب صموده فى البيئة، ولتراكمه فى أنسجة الكائنات الحية.

وهذه ورطة، فلاشك أن هناك بشر يمكن انقاذهم، إلا أن هذا الخلل التبينوى [فى إحداث التغير البيئى] سوف يصاحب الاستخدام المستمر لمادة الد.د.ت. والحظر على استخدامه يعنى أن الجماهير قد قررت أن المخاطر تفوق المكاسب.

الجازولين والد.د.ت. هما مركبان فقط من بين سبعين ألف مركب، أو نحو ذلك، من الكيماويات التى أصبحت منتشرة الاستخدام، وتتراوح هذه الكيماويات من الاسبرين إلى فيتامين C، ومن مسحوق البراغيث إلى المنظفات المنزلية، من قمصان الداكرون إلى أوانى الطهو المغطاه بالتفلون. إن مستوى معيشتنا يتحدد، ويتم المحافظة عليه، ويجرى تحسينه باستمرار من خلال قدرتنا على التحكم فى التفاعلات الكيميائية، وصنع المركبات الكيميائية المفيدة فى حياتنا كل يوم. إلا أن الجازولين والد.د.ت. DDT هما مثالان ممتازان لأنهما يشيران بوضوح إلى الحقيقة بأن التعامل مع هذه الكيماويات لابد وأن يتضمن قدرا من المخاطر. ولقد أدركنا حديثا فقط أن تخفيض المخاطر لابد من إعتباره بعدا لـه نفس الأهمية بالنسبة للتقدم تماما مثل تعظيم فائدة المغانم من التغير التقنى. **ولابد أن نتعلم أن نتعامل بحكمة مع معادلة الخطر/ والمكسب.**

مخاوف العصر الحديث Fears of the Modern Age

فى واقعة حديثة ـ تم الإعلام عنها بشكل مكثف ـ وجد مركب تراى كلورو الإثيلين TCE بأجزاء من المليون فى ماء الشرب فى خمسة وثلاثين بئرا خاصا بجانب بالو ألتو بكاليفورنيا [بأمريكا]. ولقد سببت دعوى قضائية إغلاق هذه الآبار، إلا أن البراهين المتوفرة تشير إلى أن هذه الآبار ربما كانت آمنة ـ فإذا كان الأمر كذلك فلماذا أغلقت هذه الآبار إذن؟

يكمن جزء من الإجابة فـى التوجس المضطرد فـى الولايات المتحدة الأمريكية بخصوص الكيماويات وتأثيرها المحتمل فى الأفراد. فالجماهير قلقة بشأن الملوثات الكيميائية، والمواد المضافة، والنفايات، والنواتج الجانبية، والفضلات، وبإختصار من أى مواد كيميائية تنتج مباشرة من التحولات التقنية. وتنبع بعض هذه المخاوف الحالية من نقص عام فى المعلومات؛ الخوف من المجهول. ولقد أطلق بعض هذه المخاوف الكتابات المثيرة، أوالتقارير المبالغ فيها فى الصحف والتليفزيون. فينتاب الكثير من الناس شعور بالعجز، شعور بأنهم لا رأى لهم فى التحكم فى هذه المواد الجديدة التى تقتحم البيئة. وهناك أيضا شعور مبهم بعدم الثقة فى أولويات ومصالح أصحاب الاستثمارات الكبيرة المتعلقة بإنتاج هذه المواد وتوزيعها واستخدامها.

إلا أن هذه الكيماويات جميعها قد ظهرت فى الوجود لترسخ الجودة المرتفعة لحياتنا، وتحافظ عليها. ولقد قمنا لعقود مضت بالاستمتاع مبتهجين بثمار نجاحنا التقنى بدون التمعن فى الأخطار الممكنة المصاحبة له، والتأثيرات غير المرغوبة الناجمة عنه. والآن أصبح مجتمعنا فجأة "واعيا كيميائيا"، وأصبحنا حساسين أكثر من اللازم بالنسبة لجميع الكيماويات، بصرف النظر عن المصدر، والكمية، ودرجة خطرها، أو نوايا استخدامها.

ولسوء الحظ، فإن هذا الخوف قد يؤدى بنا إلى رد فعل زائد، حتى يمكن لمواقف تمثل مخاطر دنيا أن تحيد الانتباه والموارد عن مخاطر حقيقية لابد من تصحيحها والتخلص منها. ولابد أن نخفف عدم الأمان الكيميائى هذا حتى نستطيع أن نعثر على الميزان المناسب فى معادلة المخاطر والفوائد. ونستطيع حينئذ أن نستمتع بالمكاسب المتزايدة من عصر الكيمياء، بينما نضمن أننا نحافظ على صحتنا، وخير كوكبنا، وسكانه.

ماهــــو الشيىءالســام؟ What is Toxic

"كل شيىء سام، الجرعة وحدها تحدد السم". لقد أكد "باراسلسوس"، كيميائى القرن السادس عشر، والطبيب، والمداوى - هذه المقولة، وهو ما يأتى إلى فكرنا حين نقرأ أن الوجبة الغذائية الصحية يجب ألا تحتوى على ملح، أو سكر، أو دهن الزبد أكثر من اللازم. إن النيتروجين يوجد بنسبة ٨٠٪ (ثمانين فى المائة) من الهواء الذى نتنفسه، إلا أن زيادة النيتروجين أكثر من اللازم لها أثر المخدر، كما يمكن أن تعطى غواصى الأعماق فى البحار شعورا خطرا بالنشاط والخفة، يسمى "انفصام الأعماق rapture of the depths". والسلنيوم عنصر أساسى لصحة الإنسان والحيوان، إلا أن الزيادة منه يمكن أن تسبب مختلف الاختلالات. فإذا كانت الزيادة من الملح، والسكر، ودهن الزبد، والنيتروجين، غير صحية، فربما يجب أن نصدق "باراسلسوس" بأن كل شيىء سام إذا أخذ بكميات زائدة جدا. وهذه الأخبار يمكن أن تكون مرعبة بعض الشيىء، حيث أن كل شيىء حولنا، وفى داخلنا، كيميائى - شاملا كل شيىء نأكله أو نشربه. إلا أن ذلك مطمئن أيضا، لأننا نحن - وكل أنواع الحياة الأخرى - قد نشأنا وترعرعنا فى وجود هذه الكيماويات. ولعل استمرار الحياة هو دليل على أن الشرط الموضوع على ملحوظة "باراسلسوس" صحيح أيضا - فإن الأشياء التى تكون سامة بجرعات أكثر من اللازم، لا تكون سامة بالضرورة بجرعات صغيرة.

وبهذه الفرضية، فإننا نواجه بسؤالين أساسيين : الأول - لابد وأن نحدد ماهو مستوى المخاطر التى نواجهها، أى **تقدير المخاطر risk assessment**، ثم بعد ذلك لابد وأن نقرر ماذا نفعل حيالها أى **إدارة المخاطر risk management.** وتدرك هيئة حماية البيئة [الأمريكية] بحكمة ذلك كبعدين منفصلين فى مسئوليتهما، فتقدير المخاطر مرتبط دائما بالحقائق العلمية المعروفة حول خطر محتمل. وإدارة المخاطر

تتطلب اختيارات من بين بدائل، بالإضافة إلى اعتبارات التكلفة، والتداعيات الاجتماعية . وسوف نناقش كل منها على التوالى.

تقدير المخاطر Risk assessment

فى البداية، هناك نوعان من السمية تقلقنا، فالكيماويات السامة يمكن أن تسبب المرض بمجرد التعرض لها، وهى ما تسمى بالسمية الحادة. وهناك كيماويات أخرى ليس لها تأثير مباشر، إلا أنها قد تسبب ضررا لاحقا فيما بعد، وبعد تعرض مستمر على مدى طويل، وهذا ما يسمى بالسمية المزمنة. فعلى سبيل المثال فإن الفوسجين Cl_2CO غاز حاد السمية نتج مصادفة عند استخدام خامد اللهب رابع كلوريد الكربون لإطفاء حريق كهربى، ويسبب الفوسجين الذى يقدر تركيزه بنسبة خمسة أجزاء فى المليون مضايقة للعين فى غضون بضع دقائق، إلا أن التركيزات التى تزيد عن خمسين جزءا فى المليون يجوز أن تكون مميتة. وعلى الجانب الآخر فإن البنزين C_6H_6 مزمن السمية، فلا يسبب بخاره المستنشق بنفس المستوى - خمسين جزءا فى المليون - أى تأثير فى الحال، إلا أنه لو استنشق كل يوم لعدة شهور، أو سنوات، فإنه يمكن أن يسبب انخفاضا فى عدد كرات الدم الحمراء - مستوى الهيموجلوبين - وعدد الليكوسيتات فى الدم.

ولسوء الحظ، فإنه ليس من السهل الحصول على هذه المعلومات المفصلة، فالطريق الأكثر تأكيدا - إلا أنه الطريق الصعب - هو أن تجعل عددا كافيا من الناس معرضون لمركب كيميائى حتى يتبين أنه آمن، أو حتى يظهر مدى التعرض الذى تبدأ عنده السمية فى الظهور. وبوضوح فإن الأصعب هو دراسة السمية المزمنة، فلابد من تعرض جمهور عريض جدا، لفترات طويلة، ليعطينا فرصة إحصائية لإثبات شيىء مفيد. وهذا هو موضوع علم الوبائيات.

ماهو علم الوبائيات؟ What is Epidemiology

علم الأوبئة - تاريخيا - هو دراسة الأمراض الوبائية، ناقلة العدوى التى تنتشر بسرعة. إلا أنه يستخدم اليوم أيضا بطريقة إحصائية فى محاولة الكشف عن السمية الحادة أو المزمنة، حتى حين تكون التأثيرات فى الصحة صغيرة جدا. وعلى سبيل المثال، فإن كلوريد الفينيل CH_2CHCl معروف بأنه مسرطن (مسبب للسرطان). والسبب أنه وجد أن شكلا نادرا جدا من مرض سرطان الكبد - أنجيوساركوما - يتركز إحصائيا فى عدد صغير من العمال الذين تعرضوا بشكل مستمر لفترات طويلة لتركيز مرتفع من كلوريد الفينيل يبلغ مئات الأجزاء من المليون. وهنا نستطيع أن نصل إلى النتائج الوبائية الأكيدة بأن هذا المركب الكيميائى له تأثير سام، وأن درجة الخطر لجمهور العامة متناهية الصغر.

ماذا يسبب ماذا؟

What Causes What

لسوء الحظ أن البيانات الوبائية قد يساء تفسيرها، حتى حينما تكون الإحصائيات موثوق بها. أنه يصبح شيئا مختلفا أن نبين (١) ـ أن سرطان القولون منتشر بشدة فى الولايات المتحدة الأمريكية عنه فى الهند، و (٢) ـ أن الأمريكيين يأكلون منتجات ألبان أكثر مما يفعل الهنود. وقبل أن نقفز إلى الاستنتاج أن منتجات الألبان تسبب سرطان القولون، فلابد أن نتذكر أن سرطان القولون يظهر فى المسنين، وأن مواطنى الولايات المتحدة الأمريكية يعيشون أطول كثيرا (فى المتوسط) عن مواطنى الهند. وبالتالى فإننا قد نصل إلى النتيجة العكسية. وهو أن تناول منتجات الألبان يسمح للإنسان بأن يعيش عمرا طويلا يكفى لظهور سرطان القولون (نتيجة لأسباب أخرى). **ويستطيع علم الأوبئة أن يبين "صلات" وليس بالضرورة "مسببات".** ودعابة متخصصى الأوبئة، ذلك أن زيادة التعداد فى أوربا الغربية فى القرن العشرين قد انخفض بنفس معدل النقص فى أعداد اللقلق (أبو حديج)، وقد يستنتج القليلون منا أن معدل المواليد ينخفض لأنه لا توجد لقالق كافية للإنجاب.

حيوانات التجارب Animal Tests

لقد قادتنا هذه الصعوبات إلى استخدام حيوانات تجارب معملية كبدائل للآدميين. وبدون مجادلة حول أخلاقيات هذه الممارسة فإننا نشاهد أنه من بين الحيوانات المستخدمة الفئران الصغيرة، والجرذان، والخنازير الغينية، والقرود، والهامستر، والكلاب، والقطط، والخنازير، وحتى الأسماك. والفئران الصغيرة والجرذان هى أكثر استخداما، ربما لأنها ليست غالية الثمن، وسريعة التوالد، واستخدامها مقبول عموما.

وفى دراسة نموذجية، قد يتم تعريض مجموعات من عدة آلاف من الفئران لجرعتين أو ثلاث جرعات مختلفة من مركب كيميائى معين كل يوم لمدة عامين (بما فيهم مجموعة مرجعية لا تعطى أى جرعة). ويتم بعد ذلك قتل هذه الفئران ("التضحية بها" هو المصطلح المستخدم)، ويتم تشريح كل فأر لنبحث عن الأورام السرطانية. والفارق الإحصائى بين المجموعة المرجعية (جرعة صفرا) والمجموعات المعرضة يؤخذ كمقياس للخطر. وقد تظهر هذه التجربة أن مللجراما واحدا من المادة الكيميائية "س" التى يأكلها فأر يزن نصف رطل كل يوم تسبب أربعة عشر فى المائة زيادة فى سرطان المعدة. وحتى نقرر ماذا يعنى ذلك بالنسبة لنا، فإننا نفترض عادة أن آدميا يزن حوالى مائة وخمسين رطلا ـ ثلاثمائة مرة أكثر من الفأر المتوسط ـ قد يحتاج أن يتناول حوالى ثلاثمائة ملليجراما يوميا من المركب الكيميائى "س" لنحصل على نفس النسبة المئوية تقريبا ـ

أربعة عشر فى المائة - لاحتمالية حدوث السرطان. ولذلك فإن الجرعات السامة يعبر عنها بمصطلح ملليجرام لكل كيلوجرام من وزن الجسم mg/kg (ملليجرام/كجم).

أما بالنسبة للسمية الحادة، فإن المادة تعرف بأنها "سامة" رسميا إذا مـاتت خمسين فى المائة من حيوانات التجربة من جرعة مقدارها خمسين ملليجراما/ كجم [من وزن الجسم] أو أقل. وهذه الجرعة - التى تسبب خمسين فى المائة فى معدل الوفيات - يطلق عليها الجرعة المميتة لنصف العينة LD50 (الجرعة المميتة لمعدل وفيات خمسين فى المائة من المتعرضين لها). ولذلك فالاستريكنين strychnine يعتبر سما - فيحتاج الأمر ٢ر١ ملليجراما فقط / كجم من وزن الجسم ليقتل خمسين فى المائة من تعداد الجرذان. وعلى الجانب الآخر، فإن تراى كلورو الإثيلين TCE (الذى وجد حديثا فى آبار الماء بتركيزات تقدر بأجزاء من المليون) لا يعتبر سما حيث يتعين على الفأر أن يأكل سبعة آلاف ومائتى ملليجرام/كجم من وزن الجسم ليصل إلى مستوى الجرعة المميتة لنسبة خمسين فى المائة LD50. وإذا نقلنا ذلك إلى الإنسان، فإن ذلك يعنى أن شخصا بالغـا، يزن مائة وخمسين رطلا، لابد وأن يأكل ثلاثة أرطال من تراى كلورو الإثيلين TCE كل يوم ليحصل على نفس هذه الجرعة بالنسبة لوزن جسمه. والطفل الذى يزن خمسين رطلا يتعين عليه أن يشرب أربعة آلاف جالون يوميا من ماء البئر المحتوى على خمسة وعشرين جزءا فى المليون من تراى كلورو الإثيلين TCE ليحصل على هذه الجرعة.

وحيث أننا لانستطيع استخدام التجمعات الآدمية عن عمد لإختبار السموم والكيماويات المحتمل أن تسبب السرطان (المسرطنات)، فإن استخدام هذه الحيوانات هو على الأقل توجه منطقى. بل وحتى مع ذلك، فإنها تطرح السؤال الصعب، ما إذا كانت استجابة الحيوان تعطى تقديرا موثوقا به للاستجابات الآدمية. وفى كل الأحوال فنحن لانحاول فى الحقيقة حماية الفئران بهذه الإختبارات - نحن نضع نصب أعيننا صحة الإنسان الذى أتى من درجة مختلفة تماما فى سلم التطور. ويأتى الشك حين يجب أن نعتمد على هذه الطريقة وحدها لإتخاذ قرارات.

وكمثال، فإن المركب ٨،٧،٣،٢ تتراكلوروبنزو - *بارا* - داى أكسين (والذى يطلق عليه بعامة "داى أكسين") سام جدا للخنازير الغينية. ولتلك الحيوانات الصغيرة، فإن الجرعة المميتة لنسبة خمسين فى المائة LD50 هى ٦ر ملليجراما فقط لكل كيلو جرام من وزن الجسم. وفى تناقض مدهش، فإن الأمر يحتاج جرعة أكبر عشرة آلاف مرة للوصول إلى مستوى الجرعة المميتة لنسبة خمسين فى المائة LD50 للهامستر!، وهكذا نجد تباينا شديدا فى الاستجابة لسمية الداى أكسين من نوع إلى آخر. ونحن لدينا تعرضات آدمية موثقة لهذه المادة، فمن بين أربعمائة حالة تعرضت بشدة للمركب خلال خمسة وعشرين إلى ثلاثين سنة مضت، فإن أضرار الجلد كانت هى الجروح المؤكدة التى ظهرت، ولم تحدث وفيات تعزى إلى هذا التعرض حتى الآن.

وفى هذه الحالة، فإننا لا نستطيع حتى التكهن بشكل مفيد بالجرعة المميتة للداى أكسين لهامستر وزنـه خمسين جراما من قياسات على خنزير غينى يزن مائتى جرم، فما بالك بآدمى يزن مائة وخمسين رطـلا. وهذا القدر من اللايقينية [الارتياب] هو جزء من كل قرار تنظيمى لا بد أن تحدد فيه حـدود السماح للآدميين حين تتخذ حيوانات التجارب وحدها كمرشد.

جدول ٦ ـ ١ : مستوى الجرعة المميتة للداى أكسين تختلف من نوع إلى آخر.

الحـــــيوان	الجرعة المميتة لنصف العينة (ميلليجرام/كيلوجرام)
الخنزير الغينى (ذكر)	٦ر
الجرذ (ذكر)	٢٢
الجرذ (أنثى)	٤٥
الفأر	١١٤
الأرنب	١١٥
الكلب	>٣٠٠
ذكر الضفدع	>٥٠٠
هامستر	٥٠٠٠

هل هناك علاقة بين الجرعة والزمن؟

Is There a Dose-Time Relationship

يبقى هناك سؤال آخر يعقد هذا الموضوع المحير والهام فى تقدير المخاطر. ومن الطبيعى أن نتساءل عما إذا كانت جرعة كبيرة من شيىء ما سامة فى زمن قليل، فهل تكون جرعة صغيرة من هذه المادة سامة أيضا ولكن على مدى زمنى أطول؟ فلنفترض ـ على سبيل المثال ـ أننا نريد أن نتخلص من مـرض تنشره الجـرذان بالمبخر المطهر داى بروميد الإثيلين $C_2H_4Br_2$. فإن حيوانات التجارب تظهر أن الجـرذان قد قتلت باستنشاق ثلاثة آلاف جزء من المليون من هذا الغاز بعد ست دقائق من التعرض لـه. وإذا كـان الأمـر كذلك فما هو الوقت اللازم للحصول على الجرعة المميتة عند ثلاثمائة جزء فى المليون؟ التخمين البسيط الذى نستطيع القيام

به، هو أنه عند عشر التركيز فإن الأمر يستغرق عشرة أضعاف الزمن ـ ستين دقيقة ـ ساعة. وفى الحقيقة، أن هذا الافتراض الخطى الذى توصل إلى تقدير ساعة زمن قريب جدا مما وجد فى الاختبارات المعملية. فهل يجعلنا ذلك ـ إذن ـ نتكهن بالتركيزات المميتة لفترة تعرض ستة شهور؟ ستة شهور تعنى ٤٣٢٠ [أربعة آلاف وثلاثمائة وعشرين] ساعة، وبالتالى فإن نموذجنا الخطى يتكهن بالموت عند تركيزات منخفضة جدا ٠٧ر جزء من المليون (٣٠٠/٤٣٢٠). إلا أنه فى هذه المرة، تظهر التجارب أن الجرعة المميتة لنسبة خمسين فى المائة LD50 لفترة تعرض ستة أشهر للفئران هى خمسين جزءا فى المليون. وعند فترات تعرض أطول، تستطيع الجرذان أن تتحمل داى كلوريد الإثيلين بقدر أكبر كثيرا مما قدرنا؛ نحو سبعمائة مرة. وفى هذه الحالة فإن الإفتراض الخطى قد فشل.

وهذه ليست حالات معزولة، فلقد ذكرنا السلنيوم من قبل، وهو ضرورى ـ بتركيزات منخفضة ـ لكل من صحة الإنسان والحيوان. وعند تركيزات مرتفعة، فإن السلنيوم ينتج تأثيرات صحية خطيرة. ومن المؤكد أن ذلك يناقض النموذج الخطى، الذى لايعطينا أى فكرة عن التأثيرات المفيدة للسلنيوم، بل يقودنا بدلا من ذلك إلى توقع أن يكون السلنيوم ساما عند أى مستوى لو كان التعرض طويلا بدرجة كافية. وأول أكسيد الكربون، وهو سم غادر يعطينا مثالا واضحا آخر، ففى الدم يرتبط أول أكسيد الكربون بالهيموجلوبين ويحوله إلى مركب عديم الفائدة كحامل للأكسجين، فإذا ارتبط ما يقرب من ثلث الهيموجلوبين بهذه الطريقة، فإن الضحية تموت. ويحدث ذلك للشخص المتوسط بعد ساعة من التعرض إلى أربعة آلاف جزء فى المليون من أول أكسيد الكربون (ضغط جزئى ٣ تور). ومن هذا الدليل، فإن النموذج الخطى سوف يتوقع أن جزءا واحدا فى المليون سوف يكون مميتا بعد أربعة آلاف ساعة، أى بعد ما يقرب من ستة أشهر. إلا أن الهواء الجوى العادى الذى نتنفسه طوال حياتنا يحتوى دائما على جزء فى المليون من أول أكسيد الكربون تقريبا، ومن الواضح أنه ليس مميتا.

وهناك أمثلة فى الإتجاه المخالف أيضا، فالزئبق السائل له ضغط بخار منخفض، حوالى ميللى تور واحد، وتنفسه باستمرار ليس له أثر مباشر فى الصحة. إلا أن الجسم لا يستطيع التخلص من الزئبق بكفاءة عند ابتلاعه، فيتم تراكمه بمرور الزمن. وبعد سنوات عديدة من التعرض المستمر، تظهر أعراض عديدة غير مرغوبة، بما فيها عدم الثبات، تورم اللثة، الإرهاق العام، والصداع. وفى هذه الحالة، فإن غياب التأثيرات قصيرة المدى لا يعطى تحذيرا عن المخاطر المزمنة، طويلة المدى، للتعرض الدائم لبخار الزئبق السائل.

وتقترح كل هذه الأمثلة، أننا لابد وأن نكون حريصين حينما نحاول أن نستقرىء البيانات حول المواد ذات المخاطر المحتملة. ومن غير الممكن التكهن بثقة بالسمية للتعرض المنخفض على المدى الطويل لمادة كيميائية معينة من مجرد الدلائل حول سميتها عن التعرضات الشديدة لفترات قصيرة.

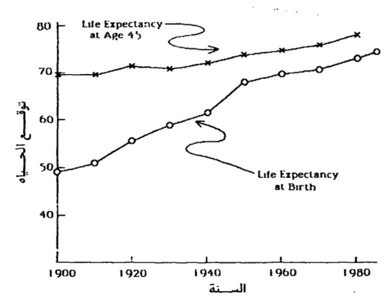
الملخــص Summary

إننا نرى أن تقدير المخاطر أمر صعب، وعلى الرغم من ذلك فهو جزء رئيسى من الحفاظ على بيئة صحية. نحن نريد أن نستمتع بمكاسب التقدم التقنى ولذلك فيجب أن نتعلم أن نقوم الآثار غير المرغوبة المحتملة. ونحن لا نستطيع تحمل مسئولية تجاهل أن شيئا ما قد يكون خطرا، إلا أننا فى نفس الوقت لا نستطيع أن نصاب بالشلل نتيجة عدم القدرة على إتخاذ قرارات أو نتيجة للخوف.

إدارة المخاطر Risk Management

حياتنا اليومية مليئة بالمخاطر، إلا أن هذا ليس موقفا جديدا، فلقد نشأنا فى بيئة تهددنا، فالطبيعة تقدم لنا مخاطر مجانية عديدة: الأعاصير، والزوابع، والإنهيارات الجليدية، والزلازل، والفيضانات، والحرائق، والثورات البركانية. إلا أن العديد من المخاطر تم "اختراعها" بواسطة الجنس البشرى، بدءا من الإصابة بأحد الأوبئة التى تولدت فى القرون الوسطى نتيجة للنمو العمرانى، إلى السقوط من فوق صهوة جوادك أثناء ركوبك إياه متجها إلى الحرب. وقائمتنا الحديثة أصبحت أطول وأطول، فهى تتضمن حوادث السيارات، وسقوط الطائرات، وغرق العبارات، والتعرض لهجوم مسلح فى حديقة مركزية، والهواء الدخانى، والإصابة بالبرد فى قطار الانفاق الكهربائى. وهناك بعض المخاطر نختار أن نأخذها طوعا؛ مثل المجازفة بالإصابة بسرطان الجلد بينما نحصل على صبغة الشمس. وأخرى نختار أن نتجنبها مثل تدخين السجائر. وهناك بعض المخاطر نفضل ألا نأخذها، إلا أننا لا نجد طريقة لتجنبها، مثل العيش تحت التهديد المشئوم بالحرب النووية.

ولذلك فإن حجم المخاطر الكلية التى نجابهها يظهر وكأنه فى تزايد مع الزمن، إلا أن نظرة واحدة لمقياس خاص - توقعات الحياة - تؤكد لنا أننا لا نحافظ على حياتنا فقط فى هذه المعركة، بل لعلنا ننتصر فعليا. فلقد ارتفعت توقعات الحياة بثبات فى الولايات المتحدة الأمريكية خلال هذا القرن، وهى مستمرة فى الزيادة بمعدل ثلاث سنوات إضافية للعمر فى كل عقد. وهذه الاحصاءات الباهرة تستطيع أن تخفف بعض القلق تجاه المخاطر التقنية الحديثة، وتثبت عزيمتنا لنتعامل معها بطريقة يقظة، ورزينة، ومنطقية. وتبدأ معالجة المخاطر بالتفكير حول ما هو "الخطر المقبول"



توقع الحياة فى الولايات المتحدة الأمريكية يزداد ثلاث سنوات كل عقد

الخطر المقبول Acceptable Risk

لاحظ أننا نقترح أن "تفكر فى" الخطر المقبول لا أن "تقرر" ماهو. وذلك لأن قبول الخطر هو شيىء شخصى وذاتى إلى حد كبير، وقد يكون عشوائيا أو حتى متناقضا. فقد يقرر شخص تجنب مخاطر الطيران الشراعى، إلا أنه يقود بإنتظام سيارة بسرعة ٦٠ ميلا فى الساعة دون أن يربط حزام الأمان. وقد يقوم شخص آخر بتدخين السجائر إلا أنه يتحاشى الماريوانا بشدة - أو العكس. وبعض المخاطر نأخذها بدون تفكير لأنها مألوفة. فسكان كاليفورنيا قد تعودوا على الزلازل، وأهل نبراسكا على الزوابع، وسكان فلوريدا على الأعاصير. ويستطيع كل شخص - قادر على تحمل التكاليف - أن يتحرك من هنا إلى هناك فى طائرات مجهزة بأطواق نجاة، إلا أنها غير مجهزة بمظلات نجاة، فماهى العوامل الفعالة حين يقرر كل منا ما الذى يقلقه؟

بينما تتفاوت إجابة هذا السؤال بشدة من شخص إلى آخر، يبدوا أن هناك عاملا واحدا هاما بعامة. **فإن أغلب الأشخاص لديهم حساسية عالية بشأن أخذ المخاطر بدون إرادتهم،** فهم يودون أن يكون لديهم إختيار فى هذا الشأن. فنفس الشخص الذى قد يختار أن يتزلج فى السماء، أو يدخن السجائر، أو يستهلك الكافين، أو يأخذ حبوب تنظيم الإنجاب، أو مجرد أن يعبر طريقا مزدحما فى منتصفه، قد يعترض بشدة على الأخبار أن مبيدا قد يوجد فى فاكهته الطازجة. فالناس يشعرون بإحساس أفضل لمجرد تقريرهم لاختياراتهم بأنفسهم. وربما تنجم عصبيتهم الحالية بشأن الكيماويات - إلى حد كبير - من الشعور بأنهم يتعرضون لمخاطر الكيماويات بدون إبداء رغبتهم، وأنها تزداد.

وعلى الجانب الآخر، فإنه من الصعب لأغلب الناس أن يقدروا حجم الخطر، فكيف يقوم أحد بتقييم الأخبار بأن تناول زبد الفول السوداني قد يتضمن خطرا مقداره واحد في خمسمائة ألف بأن يتسبب جزئيها في البليون (ppb) من محتواها من الأفلاتوكسين في إحداث سرطان؟ وتصبح الأرقام مبهمة في مواجهة الأخبار التي تتعلق باحتمال الإصابة بمرض مرعب. ولكن هناك طريقة يرحب بها أغلب الناس لتقييم المخاطر ويستخدمونها كدليل في اتخاذ القرار. وهي أن يقارنوا المجازفة الناتجة من خطر غير شائع بمجازفة معتادة ومشابهة في النوع. وهذا النوع من المقارنة يقنن بالنسبة لكل منا ماهو الخطر المقبول.

الأخطار القابلة للمقارنة Comparable Risks

دعنا نبدأ باختبار كمي لمقدار أحد الأخطار التي يتعرض لها كل شخص - تقريبا - طوعا يوميا: الركوب في سيارة. فتشير الإحصاءات المتراكمة إلى أن الفرصة في أن يقتل الشخص بينما يقود السيارة لمسافة ثلاثة أميال هي واحد في المليون. وهذا يعني أن قاطن البلدة الذي يسير هذه المسافة يوميا يأخذ مخاطرة سنوية حوالي أربعة في عشرة آلاف. وفي خلال الستين عاما - فترة حياة مثل هذا الشخص - فإن فرص تعرضه لحادث قاتل في السيارة هي نحو واحد في المائة. وهذا المثل المفرد يقول أننا نعرض أنفسنا بانتظام إلى "مخاطرة حادة" مقدارها واحد في المليون، كما نعرض أنفسنا - ربما دون أن ندرك - "لمخاطرة مزمنة" مقدارها واحد في المائة.

والآن، دعنا ننظر إلى بعض المقارنات بين المخاطر المشابهة. فعلى سبيل المثال، منذ عشر سنوات، تم عمل التقديرات الدقيقة للتأثيرات الممكنة لعلبة رش من السوائل المنظفة، والسوائل المبردة على الأوزون في طبقة الاستراتوسفير. والنتيجة في ذلك الوقت هو أن الأوزون سوف ينخفض في العقود القليلة التالية بمقدار عشرين في المائة على الأكثر لو تم الاستمرار في استخدام [مركبات] الكلوروفلوروكربون. وحيث أن الأوزون في طبقة الاستراتوسفير يحمينا من الأشعة فوق البنفسجية، فإن هذا النقص، إذا كان ولابد وأن يحدث - سوف يسبب زيادة ملموسة في عدد سرطانات الجلد غير المميتة في سكان الولايات المتحدة الأمريكية. وبماذا يمكن أن نقارن هذا الخطر الجديد؟ هل هو كبير أم صغير؟ لدينا الآن قاعدة صلبة للإجابة، فإن الاحتمالية المتزايدة بأن يصاب شخص بمثل سرطان الجلد هذا، هي تقريبا نفس الاحتمالية المتزايدة للإصابة بسرطان الجلد في حال الانتقال من سان فرانسيسكو إلى لوس أنجلوس المشمسة أكثر، أو من بالتيمور إلى ميامي.

ولا تقرر هذه المقارنة الإجابة على السؤال إن كان الكلوروفلوروكربون يجب أن يستخدم أم لا، فهذا يعتمد على المكاسب التى يتم فقدها أيضا، ولكنها تعطى شخصا ليس لديه خلفية علمية مقياسا محسوسا لما ينتظره.

وتعطى آبار مياه بالو آلتو الملوثة بالتراى كلورو إثيلين مثالا ثانيا، فهذه الأبار - المستخدمة لمياه الشرب - قد وجد أنها تحتوى حتى ثلاثة أجزاء فى المليون من تراى كلورو الإثيلين TCE ، وعند هذا المستوى من التركيز فإن التراى كلورو إثيلين TCE معروف عنه - من خلال اختبارات حيوانات التجارب - أنه مسرطن ضعيف. فهل هناك خطر مقارن نستطيع أن نستخدمه ليرشدنا؟ تظهر الاختبارات أن ملوث التراى كلورو إثيلين TCE **يقل** ألف مرة فى خطره عن شرب حجم مساوى من الكولا، أو البيرة، أو النبيذ، الذى يحتوى كل منها أيضا على مسرطن ضعيف. فكل من الكولا والبيرة - على سبيل المثال - تحتوى على الفورمالدهايد المسرطن ؛ الكولا بنسبة ثمانية أجزاء فى المليون، والبيرة بنسبة سبعة أجزاء فى المليون. وهذه يمكن مقارنتها - بالتالى - بدم الإنسان، الذى يحتوى أيضا على الفورمالدهايد بمقدار ثلاثة أجزاء فى المليون من التمثيل الغذائى العادى تقريبا. وهذه التناقضات تسمح لشخص من العامة أن يقارن - بمدلولات كل يوم — مدى ضخامة خطر التراى كلورو إثيلين TCE أو ضآلته فى آبار المياه هذه.

وماذا عن المبيدات الحشرية؟ إن بقايا المبيدات التى صنعها الإنسان موجودة فى غذائنا بحوالى ١ر (واحد من عشرة) أجزاء فى المليون، ولقد صنف أغلبها على أنها غير مسببة للسرطان. وهنا يمكن إجراء مقارنة مفيدة لوجود المبيدات **الطبيعية** الموجودة أيضا فى غذائنا ولكن بتركيزات أعلى عشرة آلاف مرة عن المبيدات التى صنعها الانسان. وهذه المبيدات الطبيعية - الموجودة فى كل نبات - هى كيماويات سامة طورتها الطبيعة لتحمى النبات من الفطر والحشرات والحيوانات الضارية. ولقد تم اختبار بعضها على الجرذان والفئران ووجد أنها مسرطنة عند جرعات عالية بدرجة كافية: الاستراجول فى البازلاء، والسافرول فى مختلف الحبوب، والبسوراليناتّ فى البقدونس والكرفس، والهيدرازينات فى عش الغراب، وأيزوسيانيد الألليل فى المستردة [عجينة الخردل.] هذه براهين مفيدة، ذات دلالة، يمكن اعتبارها حين ننظر إلى الخطر الحالى الذى تفرضه المبيدات الزراعية.

ونحن نرى أن المخاطر القابلة للمقارنة، تعطينا مسطرة للقياس سهلة الفهم، تساعدنا على تقرير أى من المخاطر المحتملة جاد بدرجة تجعلنا نجيز إجراءات التصويب أو المنع. ويساعدنا هذا النوع من البرهان على تصنيف تلك الأخطار الصغيرة التى يمكن تجاهلها حتى نركز جهودنا (ومواردنا) على الأخطار التى تستحق اهتماما وتتطلبه.

من هو الشخص المعرض للخطر؟

Who is at Risk ?

تتعلق إدارة المخاطر بالتوصل إلى إتفاق عام على الموازنة بين المخاطر والفوائد، إلا أنه فى بعض الأحيان يختلف هؤلاء الناس الذين يرون أنفسهم فى مواقع الخطر عن هؤلاء الذين يحققون المكاسب. مثلا، فإن المجتمع ككل يتمنى التخلص من النفايات المشعة بتخزينها بأمان فى بعض المناطق البعيدة. ولسوء الحظ فلابد من نقل النفايات إلى هناك على شاحنات، والمرور بها خلال مدن عديدة صغيرة على الطريق. والناس الذين يعيشون فى هذه المدن هم المعرضون للخطر إذا ما انقلبت شاحنة عند تقاطع ميدانها الرئيسى، ومن المرجح أنهم يتفقون - مع أهل لوس أنجلوس - على ضرورة تخزين النفايات فى بعض الصحارى، ولكنهم ليسوا على استعداد للموافقة على نقل هذه المواد الخطرة عبر مدينتهم. وكمثال آخر، فإن العديد من الناس فى لوجان، بيوتا، يعتمدون فى معيشتهم على وعملهم فى المسابك، ويستفيد الناس فى كل مكان من المواد المفيدة التى تأتى من هذه المسابك. إلا أن هذه المسابك تقوم بالمساهمة فى تلوث الهواء الذى ينتج المطر الحمضى على بعد مائة ميل بعيدا فى الشمال الشرقى وفى كندا. ويرى الناس الذين يعيشون فى المناطق التى تعانى من المطر الحمضى الأمر مختلفا تماما عن هؤلاء الموجودين فى المنطقة التى يعتمد اقتصادها على حيوية هذه الصناعات.

ولاتوجد إجابة سهلة لهذه المعضلة، إلا أن نقول أن الاهتمامات لكل من المجموعتين لابد من أخذها فى الاعتبار عند تشكيل السياسة العامة. ويساعد التعرف على طبيعة المشكلة - بالرغم من ذلك - على رؤية لماذا يجدر مناقشة المواقف المتضادة تماما بالإقناع بواسطة أناس معتدلين ومخلصين فى كل من الجانبين.

معالجات الإعلام للانسكابات الكيميائية

Media Treatments of Chemical Spills

يسرد جدول ٦ - ٢ ثلاثة أحداث وقعت خلال عام ١٩٨٣ فى منطقة خليج سان فرانسيسكو بالولايات المتحدة الأمريكية. ففى أول هذه الحوادث افتتح كل من التليفزيون والصحف المحلية بياناتهم بالإشارة المضللة "تولوين - هذا هو الـ T فى الـ TNT" [الإسم المختصر لمادة التراى نيترو تلوين شديدة الانفجار]. وما لم تقله الصحافة، ماذا كان يصنع كل هذا التولوين فى هذه المنطقة. إن التولوين يستخدم بكثافة كمذيب للعديد من المركبات المفيدة مثل الطلاءات والدهانات. ونظرا لاستخدامه على نطاق واسع، فإنه يتم نقل أحجام كبيرة من التولوين بانتظام خلال مسافات كبيرة، ولقد أصبح يستخدم كبديل للبنزين، لأن التولوين أكثر أمانا، فهو أقل

قابلية للاشتعال من البنزين، وضغطه البخارى أقل، كما أن البنزين يعتبر مسرطنا. كل هذه الحقائق ـ مضافا إليها النتيجة أن أحدا لم يصب ـ تضيف بعدا لهذه الحادثة غير المرغوبة، إلا أنها لم يتم توصيلها بكفاءة للعامة.

جدول ٦ ـ ٢ معالجات الإعلام لثلاثة انسكابات كيميائية

الحـــــــدث	عناوين الصحف
عشرة آلاف جالون من التولوين تسربت إلى الخليج	رعب كيميائى يوقف مصب الخليج بالتولوين، وهو الـ (T) فى مركب .TNT
مادة جامدة بيضاء انسكبت على الطريق	تكدس مرور هائل ـ الرعب يقفل جسر الخليج
"مادة بيضاء غامضة" وجدت فى الطريق	رعب كيميائى على جسر البوابة

ولقد سبب الحدث الثانى إغلاق جسر الخليج خلال ساعات الذروة [الازدحام]، واحتجزت عشرون ألف سيارة، وأفسدت ترتيبات أربعين ألفا من السكان المتجهين إلى العمل، أو إلى المطار، أو إلى المستشفيات، أو لزيارة متحف سان فرانسيسكو للفنون. ولقد ثبت أن تلك المادة البيضاء المنسكبة عبارة عن جير يستخدم فى صنع الخرسانة، ويتعامل به عمال البناء يوميا. والحدث الثالث فى جدول ٦ ـ ٢، كان سببا فى إغلاق جسر البوابة الذهبية لمدة ثلاث ساعات. ولقد كان هذا "الرعب الكيميائى" متصلا بحقيبة كبيرة من دقيق الذرة التى لابد وأن تكون قد سقطت من فوق ظهر شاحنة. وهذه عبارة عن اثنتين من الإغلاقات الخمسة لهذه الجسور نتيجة الانسكابات الكيميائية منذ عام ١٩٨٠. وكما هو فى الأمثلة الثلاثة فى جدول ٦ ـ ٢، فإن الإغلاقات الثلاثة الأخرى تم الكتابة عنها فى الصحف وفى التليفزيون بالتركيز على أسوأ حوار ممكن. وهذه الكيمياويات الثلاثة كانت أكسيد الحديد (المستخدم كصبغة، وله تركيب الصدأ)، وفوسفات الكالسيوم (المستخدم كسماد، وهو أحد مكونات المنظفات)، ومسحوق التلك. ولقد أغلقت حالة مسحوق التلك الجسر لمدة عشر ساعات! ولم يكن هناك فى أى من الإغلاقات الخمسة للجسور مقال للمتابعة الصحفية يطمئن العامة بأنه لم يلحق أذى بأى شخص، وأنه ـ حقا ـ لم يكن هناك أى أحد معرض للخطر على الإطلاق.

ماذا نتعلم من هذه الأمثلة؟ الدرس الأول الذى يجب تعلمه هو أن المحررين المندفعين إلى موقع الحادثة ليس من المتوقع أن يكونوا كيميائيين، وسوف ينقلون معلومات استقوها من أشخاص آخرين، مثل الشرطة - وهم ليسوا كيميائيين أيضا على الأرجح - ولكن مسئوليتهم هو التحرك لمصلحة العامة فى مواجهة المعلومات المحدودة لديهم. وهؤلاء المسئولون فى الشرطة لا يستطيعون عمل شيىء إلا افتراض أسوأ المواقف الممكنة. **وبالتالى فإن تقارير الإعلام عن الانسكابات الكيميائية سوف تظل عادة تبالغ فى تقدير الخطر.**

وقد نأمل - على الرغم من ذلك - أن يشعر المراسلون الصحفيون بمسئولية كافية لتجنب التعبيرات الملغمة بالخوف، وغير المبررة، (مثل T فى TNT). وقد نتوقع أن يقولوا لنا فيما تستخدم هذه الكيماويات (بمجرد التعرف عليها) وأن يخبروا العامة - فيما بعد - بأن هذه الواقعة - على الأقل - لم تسبب أى خطر حقيقى للجماهير.

أما بالنسبة للمسئولين، فقد قاموا بما يجب عمله، ففى ظروفنا الاجتماعية لابد من التصرف مع كل مسحوق أبيض وكأنه سام - مثل سيانيد الصوديوم على سبيل المثال، ومايجب أن نفعله لمعاونتهم هو أن ننظر قدما لتجنب تكرار ذلك. وكيف كان يمكن معالجة هذه الانسكابات بعد المثال الأول؟ أولا، فإن غطاءا من البلاستيك حين يوضع فوق البقعة المنسكبة سوف يقلل من انتشارها بالهواء المندفع. وعندئذ يستطيع عمال الجسر الذين يرتدون أقنعة غبار دقيقة المسام مسح المادة الصلبة لتجميعها فى كومة لإزالتها بواسطة شاحنة نظافة مزودة بشفاط تنظيف.

والعودة من الجسور إلى منظور أكبر، فعادة ما يكون رجال الإطفاء، ورجال الشرطة، هم أكثر من غيرهم الذين يتعاملون مع التداعيات الآنية للانسكاب الكيميائى. فلا بد أن يتلقى هؤلاء الأشخاص تدريبا نوعيا على كيفية التعامل مع الانسكابات الكيميائية (ومعظمهم يتلقون فعلا هذا التدريب). ولابد أن يكون هناك تأكيد خاص على التعامل مع المخزون الصناعى، والمنتجات الكيميائية المستخدمة محليا. إن تنظيم برنامج دراسى فى الكيمياء وإنشاء مختبر فى أقسام الإطفاء قد يكون له فائدة لا تقدر، ويجب أن يكون مقياسا طبيعيا للتقدم فيها.

استخدامات الكيماويات على نطاق واسع

Large-Scale Uses of Chemicals

يحمل أى نشاط إنسانى على نطاق واسع إعتبارات خاصة معه، فبينما قد تكون احتمالية الحصول على ناتج غير متوقع، وغير مرغوب منخفضة تماما، فإن الحقيقة التى تتمثل فى أن أعدادا كبيرة من الناس قد تتأثر لابد وأن تسيطر على تفكيرنا. ومن الواضح أن هذا الاعتبار الخاص ينطبق على الحرب النووية، أو انصهار المفاعلات، أوالهندسة الجينية. ولقد تم إثارة هذه الاعتبارات أيضا باستخدام مواد كيماوية معينة على نطاق

واسع. ولقد ناقشنا فى السابق - الفصل الثانى - التأثير الكونى المحتمل من استخدام الكلوروفلوروميثان بشكل متسع فى معلبات الرش، ومبردات التكييف الهوائى. ويعطى الاستخدام العالمى المنتشر للد.د.ت. حالة تاريخية ثانية غنية بالمعلومات سوف تتم مناقشتها هنا. كما تقع الحوادث الصناعية على نطاق واسع فى هذا التصنيف أيضا.

إن التعامل مع أغلب الانسكابات الكيميائية - واحتوائها - يتم بطريقة جيدة. إلا أنه قد حدثت - وستظل تحدث - حوادث صناعية نادرة، إلا أنها خطيرة، وقد تصل إلى حد الكارثة. وعلى الرغم من أن الأخطار المتوقعة لا تقارب التأثير الممتد لقرون - والواسع النطاق عالميا - لحادث انصهار مفاعل تشيرنوبيل، إلا أن بوبال، والبقعة الكيميائية الحديثة فى نهر الراين تذكرنا بأن العمليات الصناعية على نطاق واسع تسبب مخاطر حقيقية للعامة. وهناك حادثتان على نطاق واسع قد حدثتا خلال السنوات العشر الماضية، تم فيهما تعريض جموع غفيرة من الناس للخطر. حدثت إحداهما فى سفيزو بإيطاليا فى عام ١٩٧٦، والأخرى فى بوبال، بالهند، فى عام ١٩٨٤. وأحداث كل من هاتين الكارثتين تستحق المراجعة.

سفيزو والداى أكسين

Seveso and Dioxin

قامت شركة كيميائية إيطالية - سويسرية؛ جمعية ميدا الكيميائية الصناعية، أنونيما (ECME-SA)، بتصنيع المبيد الفعال ٢،٤،٥ - تراى كلورو حمض فينوكسى الاستيك (2,4,5-T) بكميات كبيرة فى مصنعها بشمال إيطاليا، بالقرب من مدينة سفيزو. وهذا المبيد المنتشر الاستخدام عالميا لزيادة التموين الغذائى مصنوع من مركب أبسط هو ٢،٤،٥ - تراى كلوروفينول .(TCP) وفى عملية تصنيع التراى كلوروفينول TCP تتكون شوائب غير مرغوبة بكمية صغيرة. ولقد سبقت فى هذا الفصل دراسة هذه الشوائب: ٢،٣،٧،٨ تتراكلوروداى بنزو - بارا - داى أكسين، المعروفة بالإسم الشائع "داى أكسين"، نظرا لسميتها الشديدة لبعض الحيوانات الصغيرة، ولتأثر الفصائل القوية بسميتها (أنظر جدول ٦ - ١).

ولقد بدأت هذه الحادثة التى وقعت على نطاق كبير فى مصنع جمعية ميدا الكيميائية الصناعية ICME-SA فى يوليو من عام ١٩٧٦ عندما أغلقت مياه التبريد لمفاعل كيميائى يصنع التراى كلوروفينول TCP، وارتفعت الحرارة والضغط إلى أن فتح صمام أمان ليطلق محتويات المفاعل فى الهواء الجوى فوق منطقة مكتظة بالسكان. ولقد تم تقدير أن المفاعل يحتوى على أرطال عديدة من شوائب الداى أكسين.

وربما يكون الداى أكسين هو المركب الذى توجد له أكبر كمية من البيانات فى الدراسات الوبائية، وأكثرها منهجية، من بين الكيماويات السامة التى اكتسبت سمعة سيئة خلال العشرين عاما الأخيرة. فمنذ عام ١٩٤٩، حدثت ثمانى حوادث صناعية كبيرة، شملت اثنتان منها شركات أمريكية. ويبين جدول ٦ ـ ٣ أن ثمانمائة واثنين وثلاثين عاملا قد تعرضوا للإصابة، فعانى ثلثا العدد ـ نتيجة لذلك ـ من الكلوراكن، [حب الشباب الناتج من التعرض للكيماويات المحتوية على الكلور] وهو أذى جلدى كريه جدا، ولقد عانى عدد أقل من إختلال وظائف الكبد، وإرتفاع مستويات الليبد [الدهن] والكولستيرول فى الدم، والتلف العصبى. ولقد شفيت كل هذه الحالات بالتدريج. ومن المدهش أن من بين الأربعمائة واثنين وتسعين عاملا الذين تعرضوا لهذا الغاز قبل عام ١٩٦٤ (٢٢ عاما مضت) فإن أعداد الأشخاص الذين توفوا (واحد وستين) شخصا، وهو ما يشكل نسبة تقل ثلاثين فى المائة عن الوفيات المتوقعة [من الأسباب العادية]. ولا يخلص أحد بالطبع إلى أن الداى أكسين يطيل العمر، إلا من الصعب استنباط أن له تأثير مميت على الآدميين.

ولتلخيص الناتج من حادث سفيزو الذى تمت الكتابة عنه بشكل واسع، فإن المئات من أهل المدن والعاملين فى جمعية ميدا الكيميائية الصناعية ICME-SA تم إخلاؤهم، وقد تعرض العديد منهم بشدة للمادة الكيميائية التى أطلقت فى الجو. وقدر أن سبعة وثلاثين ألف شخصا قد تعرضوا للغاز بدرجة بسيطة. ولقد تم متابعة صحة الأشخاص الخمسمائة ـ الذين تعرضوا لأكبر قدر من الغاز ـ بعناية، ولم تحدث حتى اليوم حالات وفاة، أو إجهاض لا إرادى، أو تشوهات فى الولادة تعزى لهذا التعرض. ولقد قتلت حيوانات صغيرة، وقوارض، فى مدينة سفيزو. وكان التخلص من واحد وأربعين برميلا من النفايات السامة من عمليات التنظيف مسموعا فى الأخبار الأوربية لعدة أسابيع تالية،. وتم التعاقد مع شركة فرنسية للتخلص من النفايات لتقوم بنقل البراميل من إيطاليا إلى موقع مرخص به للتخلص من النفايات فى ألمانيا الغربية. وعندئذ بدأت ملحمة غريبة للبراميل الواحد والأربعين، سببتها حقيقة أن الجميع يريدون التخلص من النفايات، إلا أنه لا يوجد أحد يريد مرورها فى مدينته، ناهيك عن تخزينها بالقرب منها.

ولقد لقى الداى أكسين اهتماما كبيرا، فى كل من قاعات المحاكم والصحافة. وبالقطع فإن أحد العوامل كان السمية البالغة والموثقة جيدا فى الخنازير الغينية والفئران، مقرونة بالحقيقة أن هناك بعض الأضرار المؤكدة ـ وإن كانت فى أغلب الأحوال مؤقتة ـ بالنسبة للآدميين بسبب التعرض الشديد لهذا المركب. وقد يكون مفيدا إظهار أن "الخطر المزمن" لأى شخص ـ حتى بالنسبة لهؤلاء الذين يعيشون بالقرب من مصانع التراى كلورو فينول TCP الكيميائية ـ لا يذكر بالمقارنة بالخطر المزمن عند قيادة السيارة، أو تدخين السجائر، أو أكل شطائر من زبد الفول السودانى، أو شرب البيرة أو النبيذ. إلا أن هذه أخطار مألوفة واختيارية، وكما قلنا من قبل فإن العامة حساسون بدرجة غير عادية لأى مخاطر يتعرضون لها رغما عنهم.

جدول ٦ ـ ٣ : الحوادث الصناعية المسببة للتعرض للداى أكسين(أ)

التاريخ	عدد العاملين المعرضين	الموقع	عدد حالات كلوراكن	الوفـــــيات الحالات المتوقعة	الأعـداد التـى لوحظـت
١٩٤٩	٢٥٠	نيترو، جنوب فيرجينيا	١٣٢	٤٦ر٤	٣٢
١٩٥٣	٧٥	لودفيجشافتن ـ ألمانيا الغربية	٥٥	١٨	١٧(ب،جـ)
١٩٦٣	١٠٦	أمستردام ـ هولندا	٤٤	١٣	٨(جـ)
١٩٦٤	٦١	ميدلاند ـ ميتشجان	٤٩	٨ر٧	٤
١٩٦٥-١٩٦٩	٧٨	براج ـ تشيكوسلوفاكيا	٧٨	؟؟	د(أ،ب،جـ)
١٩٦٦	٧	جرونبل ـ فرنسا	٢١	؟؟	؟؟
١٩٦٨	٩٠	دربيشاير ـ المملكة المتحدة	٧٩	؟؟	١
١٩٧٦	١٥٦	سفيزو ـ ايطاليا	١٣٤	؟؟	طبيعي أ،ب،جـ،د
المجموع	٨٢٣		٥٩٢		

أ ـ جميع الحوادث فى المصانع التى تصنع تراى كلوروفينول TCP ويمثل الداى أكسين شوائب غير مرغوبة

ب ـ عدم قدرة على التحرك، إرهاق، أمراض عصبية

جـ ـ تلف الكبد

د ـ ارتفاع مستويات الكولستيرول فى الدم

بوبال وميثيل الأيزوسيانات

Phopal and Methyl Isocynate

قرب منتصف ليلة الأحد ٢ ديسمبر ١٩٨٤، أخلد السكان الفقراء بالمنطقة السكنية التى يطلق عليها جيه ـ بى ـ ناجار، إلى النوم غير مدركين المأساة التى تكاد أن تصيبهم. فلقد احتلوا أكواخا وعششا فى المدينة

السكنية المزدحمة المبنية فى نطاق الأمان المحيط بمصنع "يونيون كاربيد" على حدود بوبال الخارجية. وبوبال هذه بلدة بها ثمانمائة ألف نسمة وهى عاصمة الولاية الزراعية مادهيا برادش، أكبر الولايات فى الهند. ولقد أقيم مصنع "يونيون كاربيد" بالقرب من بوبال لتصنيع المبيدات، أحد العناصر الأساسية "للثورة الخضراء" فى دولة تحاول التحكم فى أكثر مشاكلها القومية الرئيسية حساسية؛ الجوع وسوء التغذية.

وتوجد لهذا المصنع ثلاثة صهاريج تخزين كبيرة، مدفونة فى باطن الأرض، تحتوى على السائل المتطاير والسام مثيل الأيزوسيانات، والذى يعتبر المادة الأولية للعديد من المبيدات الفعالة. وفى ساعة متأخرة من ليلة ٢ ديسمبر، وجد العاملون فى فترة نهاية الأسبوع بالمصنع أن الضغط فى أحد هذه الخزانات ــ رقم ٦١٠ ــ منخفض بدرجة غير عادية. وبعد ذلك بدأت الحرارة والضغط فى الخزان ٦١٠ يرتفعان، ولقد تفاقم هذا التطور الخطر نتيجة أن وحدة التبريد الواقية ربما تكون قد أغلقت. وذعر رجال المصنع حين بدأت درجة الحرارة ترتفع بشكل حاد، وارتفع ضغط البخار للسائل المتطاير عاليا حتى مزق أولا أسطوانة الأمان ثم صمام تفريغ صمم لمعالجة مثل هذه الأزمات. إلا أن خط التهوية إلى برج الاحتراق ــ حيث يتم حرق هذه المخرجات إلى نواتج غير ضارة ـ كان قد تم إغلاقه للإصلاح. ولقد مر تيار الغاز الجارف فى منظفات كيميائية ـ تهدف إلى معادلة أى ميثيل ايزوسيانات ينطلق دون معالجة فى برج الاحتراق (الذى كان لا يعمل فى ذلك الوقت) ـ وغمرها. ولم تعمل الرشاشات ذات الضغط والمصممة لتكون "ستارة مائية" فوق مثل هذا التسرب لأن ضغط الماء كان منخفضا جدا.

وفى فاجعة متزايدة، أطلق صهريج التخزين ٦١٠ على أهل جيه ـ بى ـ ناجار واحدا وأربعين طنا من غاز مثيل الأيزوسيانات اللافح للرئة. وحملت الرياح السحابة المميتة جنوبا نحو محطة القطار التى يحيط بها مجتمعها الخاص من سكان الأكواخ. وقبل أن تنتهى هذه الليلة الرهيبة، فإن نحو أربعة عشر ألف من سكان بوبال الثمانمائة ألف كانوا قد تعرضوا بشدة للغاز، ومات ـ فى غضون الساعات القليلة الأولى ــ ربما ألف وخمسمائة رجل وامرأة وطفل. وبدون منازع، فلقد شهد العالم أسوأ تعرض جماعى للكيماويات السامة منذ الحرب الكيميائية المتعمدة إبان الحرب العالمية الأولى. ومازالت تصاحبنا تداعيات هذا الحادث المأساوى، حيث تعمل كل من المجتمعات والصناعات الكيماوية حول العالم على التأكد من عدم حدوثه مرة أخرى.

الكيمياء وراء بوبال *The Chemistry Behind Phopal*

ميثيل الأيزوسيانات (MIC) سائل متطاير، فعال، وسام، وقابل للاشتعال. فهو يغلى عند ٣٩° سلسيوس، ويبلغ ضغطه البخارى تقريبا نصف الضغط الجوى عند درجة ٢٠ سلسيوس. وهو لا يشحن إلا فى وعاء مصنوع من الحديد غير القابل للصدأ، أو المبطن بالزجاج، تحت ضغط مرتفع قليلا من النيتروجين الجاف

لمنع دخول الرطوبة الموجودة فى الجو. وفى حالة التخزين فى أوعية كبيرة، لابد وأن يبرد، والأفضل أن يكون ذلك عند درجة صفر سلسيوس.

وهذا الغاز سام للجرذان بجرعة مميتة لنصف العينة [المتعرضة] LD50 مقدارها واحد وعشرين جزءا فى المليون لساعتين من التعرض، وخمسة أجزاء فى المليون لأربع ساعات من التعرض. وفى عام ١٩٦٥، تم تعريض أربعة من المتطوعين فى ألمانيا الغربية (عندما كان ذلك مازال مسموحا به) لمستويات تعريض منخفضة من ميثيل الأيزوسيانات MIC. وعند مستوى ٤ر جزء من المليون لم يشعر أى من المتعرضين بالغاز، إلا أنه عند مستوى جزئين فى المليون كان هناك اهتياج [حرقان] فى الأنف وتبللت عيونهم. وعند واحد وعشرين جزءا فى المليون أصبح الحرقان شديدا جدا وأوقف الاختبار، ولم تكن هناك آثار مزمنة باقية.

وعندما تتلامس المياه مع ميثيل الأيزوسيانات MIC فإنها تتفاعل معه بسرعة لتكون مثيل الأمين وثانى أكسيد الكربون. ويطلق التفاعل حرارة، ولذلك إذا لم يكن هناك تبريد فإن الحرارة ترتفع وتزداد سرعة التفاعل. وحين ترتفع درجة الحرارة (أو فى وجود حفاز مثل الحديد، أو النحاس، أو القصدير، أو الخارصين) فإن ميثيل الأيزوسيانات MIC يتفاعل مع نفسه ليكون مركب ثلاثى الجزيىء يطلق هو الآخر حرارة، وترتفع درجة الحرارة أكثر، وتزداد عجلة التفاعل. ويكون لهذه التفاعلات غير المرغوبة احتمالية "الهروب الحرارى"، وبالتالى فإن التعامل الآمن مع ميثيل الأيزوسيانات MIC يتطلب تحكما دقيقا فى الحرارة وتجنب الرطوبة، واستخدام أوعية شديدة النظافة (لتجنب وجود الحفازات).

ميثيل الأيزوسيانات

فيما يستخدم

$$CH_3-N=C=O + ROH \longrightarrow RO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_3$$

مبيدات الكربامات

فيما لا يستخدم

$$CH_3-N=C=O + H_2O \longrightarrow CH_3NH_2 + CO_2 \qquad \Delta H = -23\ kcal$$

ميثيل الأمين

$$3\ CH_3-N=C=O \longrightarrow (CH_3NCO)_3 \qquad \Delta H = -54\ kcal$$

ثلاثى ميثيل الأيزوسيانات

ومع كل هذه الخواص الخطيرة، لماذا يستخدم أى شخص ميثيل الأيزوسيانات MIC، ناهيك عن تخزين أربعين طنا منه فى صهريج تخزين واحد؟ وتتمثل قيمة ميثيل الأيزوسيانات MIC فى أنه يتفاعل بسهولة مع الكحولات ليكون مركبات الكارباماتات، وهى مبيدات فعالة جدا. فهى تستخدم من قبل شركة يونيون كاربيد لتصنيع المبيد سيفين، (١ - نافثايل - ن - مثيل كرباماات 1-naphthyl-N-methyl carbamate)، وكذلك من قبل شركة شل لصنع المبيد نودرين (ميثونيل) وبواسطة شركة دى بونت لصنع المركب لينات، وبواسطة شركة FMC لصنع فورودون (كاربو فيوران).

ويوجد أكبر مصنع لإنتاج ميثيل الأيزوسيانات MIC لشركة يونيون كاربيد فى انستتيوت، غرب فرجينيا بالولايات المتحدة الأمريكية (وهو أكبر من مصنع بوبال عشر مرات). ونظرا لأهمية المبيد فى زيادة التموين الغذائى لتعداد الهند البالغ سبعمائة مليون نسمة، فلقد أنشأت شركة يونيون كاربيد بالقرب من بوبال أكثر مركز للبحوث والتطوير للمبيدات تقدما فى كل آسيا. وبالإضافة إلى ذلك فلقد قامت شركة يونيون كاربيد ببناء المصنع فى بوبال حتى يمكن للمبيدات المطلوب استخدامها فى الهند أن تصنع فى الهند، بواسطة أشخاص هنود.

الضحايا The Victims

بعد مرور عام على حادثة بوبال، كان بيان الوفاة الرسمى الحكومى قد وصل إلى ١٫٨٠٠ (ألف وثمانمائة) شخص، على الرغم من أن هذا التقدير يمكن أن يكون منخفضا بمقدار خمسمائة إلى ألف شخص. ومن بين الضحايا الأكثر تعرضا، كان ضرر الرئة هو الأكثر ظهورا، وكان ضرر العين يشفى عموما، بينما كانت اختلالات وظائف الكبد منتشرة (ويرجع ذلك - جزئيا - إلى مضاعفات سببها الأدوية التى تم تعاطيها للعلاج). وفى الجموع التى تعرضت للحادث - والتى يبلغ معدل وفياتها الطبيعى مائتين وخمسين) شخصا فى الشهر - تم تسجيل الوفيات بمعدل مائتين وخمسة وستين شخصا فى الشهر. ولم يتم تسجيل أى تشوهات فى الولادة ناتجة عن التعرض للغاز.

دروس يجب تعلمها Lessons to be Learned

تتحمس الحكومات فى الدول النامية بعامة - بل وتصر أحيانا - على أن يتم تصنيع المنتجات الأساسية فى داخل حدود الدولة. وتفرض بعض الدول حصة محلية كبرى للملكية، كما تطلب تطبيق هندسة وتركيب محليين، يشرف عليها موظفو تشغيل وصيانة محليين. ويمكن أن تؤثر هذه المتطلبات فى الأمان بشكل معاكس نظرا للاختلافات الحضارية فى توجهات العمل، وإدراك المفاهيم الصناعية، والاستجابة للتدريب. وربما تكون

بعض هذه العوامل قد ساهمت فى حجم كارثة بوبال. وسواء أكان الأمر كذلك أم لم يكن، فإن هذه مشاكل حقيقية يجب التعرف عليها ومعالجتها بفاعلية بينما نحن نولى اهتماما مناسبا للحساسيات الوطنية.

والأكثر شيوعا، هو إن هذه الكارثة تجذب اهتماما حادا لأهمية الأمان فى العمليات الكيميائية، **فلابد من فرض نطاق أمان حول المصنع الكيميائى، كما يجب توخى الحرص فى اختيار موضع المصانع الكيميائية.** ويوجد الآن وعى متزايد فى المجتمعات القريبة من المصانع الكيميائية، ولقد استجابت العديد من الصناعات الكيماوية [فى أمريكا] لهذا الوعى ببرامج اتصال نشطة تشرك بشكل مباشر المواطنين المحليين قاطبة. وتؤدى هذه المحاولات إلى خطط استعداد محسنة لمواجهة مختلف مواقف الأزمات التى قد تطرأ.

ولعل أهم الدروس المنفردة فى بوبال هو - على أى حال – **أن المواد الكيميائية الوسيطة الخطرة على وجه الخصوص يجب ألا تخزن بكميات كبيرة دون ضرورة.** ويجب تصميم العمليات الإنتاجية لصنع هذه الوسائط عند وقت الاستخدام، وبالكميات المطلوبة فقط. وهذا هو مبدأ احترام الوقت المتبع فى أى مختبر بحوث كيميائى، ومن باب أولى أن يكون أكثر أهمية حين يتعلق الأمر بأرواح العديد من الناس وصحتهم.

قصة الـد.د.ت The DDT Story

لقد كانت البداية فى عام ١٩٣٩ حين قام كيميائى سويسرى - بول موللر – بتخليق داى كلورو داى فينيل تراى كلورو الإيثان (د.د.ت.) خلال الاستكشاف المنهجى لمبيدات جديدة. وفى الاستخدامات الأولية ظهر الـد.د.ت. كمركب معجزة، فلقد كان فعالا جدا ضد مجال واسع من الآفات الحشرية، ولا يوجد له مشاكل السمية الحادة المصاحبة لمركبات الرصاص أو الزرنيخ المستخدمة بشدة فى ذلك الوقت.

الفــــوائد Benefits

استخدمت الولايات المتحدة الأمريكية الـد.د.ت. للمرة الأولى بكثافة فى عام ١٩٤٤ خلال الحرب العالمية الثانية لتمنع وباء التيفوس المتزايد بين القوات وجموع المدنيين فى إيطاليا. ويتم نقل التيفوس بواسطة قمل الجسم، ولقد تم تعفير آلاف الناس من قمة الرأس إلى اخمص القدم – فعليا – بالـد.د.ت. للتخلص من هذه الآفات. ولقد تم وقف الوباء ومنع خسارة هائلة محتملة فى الأرواح البشرية.

وفى ضوء هذا النجاح الكبير، تم استخدام الـد.د.ت. ضد بعوضة أنوفيليس التى تنشر الملاريا فى العديد من أرجاء الكون. وقبل استخدام الـد.د.ت.، كانت الملاريا مسئولة عن حدوث ما بين مليونين إلى ثلاثة ملايين وفاة على مستوى العالم سنويا، ومعاناة مستمرة، ومتكررة، لأعداد تربو عن ذلك كثيرا. وبعد عقد من الاستخدام، تم التخلص من الملاريا على أنها الوباء الرئيسى المهدد للوجود الآدمى فى دول عديدة. ففى الهند،

تم تخفيض حالات الملاريا من ٧٥ (خمسة وسبعين) مليونا فى عام ١٩٥٢ إلى مائة ألف فى عام ١٩٦٤. وفى الاتحاد السوفيتى، انخفض عدد الحالات [المصابة بالملاريا] من خمسة وثلاثين مليونا فى عام ١٩٥٦ إلى ثلاثة عشر ألف فى عام ١٩٦٦. وفى سريلانكا - فى نفس هذه الفترة - انخفضت ضريبة الملاريا من إثنتى عشر ألف حالة وفاة سنويا إلى صفر! ولقد أشادت منظمة الصحة العالمية بهيئة الأمم المتحدة بهذا المركب الكيميائى المدهش لإنقاذه ما يقرب من خمسين مليون نسمة من الملاريا فقط. ولقد منح الدكتور بول موللر جائزة نوبل فى الطب لعام ١٩٤٨ لهذا الإنجاز.

المخاطر The Risks

لسوء الحظ، فإن القصة لا تنتهى هنا، ففى عام ١٩٧٢ وضعت هيئة حماية البيئة EPA حظرا على استخدام الـد.د.ت. فى الولايات المتحدة الأمريكية. وتعتبر كيفية الموافقة على ذلك الحظر قصة نجاح فى حد ذاتها، حيث أنها تبين أهمية رصد البيئة حين نراقب التأثيرات الجانبية غير المتوقعة للمواد الكيماوية المستخدمة على نطاق واسع.

ولقد أدرك العلماء من قبل - فى عام ١٩٤٦ - أن الـد.د.ت. يتم تخزينه فى الأنسجة الدهنية من الجسم ويظل هناك لفترات طويلة بشكل غير عادى. والحيوانات (بما فيها البشر) والسمك هى منظومات مائية بشكل غالب، فهى تنقل المواد وتتخلص منها من خلال سوائل مائية. إلا أن الهيدروكربونات المكلورة [المحتوية على الكلور] مثل الـد.د.ت. لها ذوبانية منخفضة بشدة فى الماء (نحو جزئين فى البليون)، ولذلك فإنها تذوب تفضيليا فى الأنسجة الدهنية وتتركز فيها. فيظهر الـد.د.ت. على سبيل المثال بسرعة فى دهن الزبد من لبن ثدى الأم. ولقد استجابت هيئة حماية البيئة EPA بشكل مناسب لهذه المعلومات المحيرة، وذلك بالبحث عن الحدود لمستويات آمنة مقبولة للـد.د.ت. فى لبن الأبقار وأغذية أخرى. وتوخيا للحذر، فقد حددت هيئة حماية البيئة EPA فى البداية الحد "الآمن" بصفر. إلا أن وضع أى حدود "آمنة" عند الصفر يخلق مشكلة من نوع آخر، فهذا يعنى أنه حتى يمكن الحكم على عينة من اللبن بأنها آمنة، فإنه لا يجب اكتشاف الـد.د.ت. حتى حدود الاكتشاف الممكنة لأكثر طرق القياس المعروفة حساسية. وبالتالى، فإنه حين تحسنت طرق الاكتشاف، فإن معنى المستوى "الآمن" تغير. **وحدود الصفر تربط دائما الأمان بتقنيات الكشف بدلا من أحسن تقدير للخطر**. ولهذا - وأسباب أخرى - فإن مستوى الصفر لم يكن ممكنا الحصول عليه، ولذلك فقد غيرت هيئة حماية البيئة EPA "حد الأمان المقبول" إلى ٠٫٥ر (خمسة من مائة) جزءا من المليون.

وبعد ذلك - بمرور الوقت - بدأ يتضح أن الـد.د.ت. لا يتحلل بسهولة فى البيئة. وحين أصبحت طرق الاستكشاف أكثر رقيا، أصبح من الممكن تقدير أن المبيد ربما يتناقص - بعد عقد من الاستخدام - إلى ٥٠ (خمسين) فى المائة فقط - إما بالتحلل أو بالانتقال إلى مكان آخر.

وفى النهاية، تراكمت الدلائل حول كيف ينزع الد.د.ت. إلى التركيز متجاوزا السلسلة الغذائية. فحين تم رش أشجار الدردار، نجم عن ذلك وجود مائة جزء فى المليون من الـد.د.ت. فى التربة المحيطة، ومائة وأربعين جزءا فى المليون فى دود الأرض فى التربة، وأكثر من أربعمائة جزء فى المليون فى أبو الحناء الذى يتغذى على هذه الديدان. ولقد كانت نتائج هذه التركيزات فى الطيور - خاصة الأصناف الأكبر والضارية - مؤذية إلى حد كبير. فعلى ما يبدو فإن الـد.د.ت. يتداخل مع القدرة التناسلية للطيور بأن يجعلها تنتج بيضا له قشرة رقيقة إلى حد خطير. ولقد قاربت بعض الأصناف (السلالات)، مثل النسور الجرداء، والصقر الرحال على الانقراض بسرعة حيث أن هذا الخطر الجديد قد أضيف إلى الاقتحامات الأخرى التى يقوم بها الإنسان على مستعمراتها.

ولقد بلغت ذروة إنتاج الولايات المتحدة الأمريكية وحدها من الـد.د.ت. مائة وستة وخمسين مليون رطل (فى عام ١٩٥٩). ومنذ أن بدأ استعماله، فقد استخدم بكثافة شديدة حول العالم لدرجة أنه لم يعد هناك جزء من الأرض بقى دون أن يمس، فلقد تم اكتشافه فى دهون أهل ألاسكا الأصليين فى الأماكن البعيدة، كما تم اكتشافه كذلك فى البطاريق والنوارس فى القطب الجليدى. وبالإضافة إلى ذلك، فإن بعض الحشرات والآفات أصبحت مقاومة للـد.د.ت. بعد استخدامه لفترات طويلة، كما تم القضاء محليا على بعض الحشرات المفيدة بدون قصد.

معادلة الخطر والفائدة

The Risk Benifit Equation

نحن نرى هنا تطورا لحالة مثالية لقضية الخطر والفائدة. ففى البداية، يتضح أن المكاسب قصيرة الأمد عظيمة، (فى هذه الحالة - إنقاذ الأرواح الإنسانية)، ولايوجد ثمن معروف يفوق هذه المكاسب. إلا أنه بالرغم من تحقيق هذه المكاسب المتوقعة، فإن المتابعة اليقظة قد كشفت اختلالات بيئية كانت منتشرة فى كل مكان بدرجة لا يمكن تجاهلها. وعلى الرغم من أنه لم يظهر مريض آدمى واحد أعزى مرضه للتعرض للـد.د.ت.، إلا أنه من الواضح أن بعض خواص هذا المركب غير متسقة مع رغبتنا فى الحفاظ على العالم من حولنا، مثل درجة ثبات الـد.د.ت. الهائلة، وحركيته، وقابليته للامتصاص فى الأنظمة الحية. إلا أنه فى نفس الوقت الذى عملت فيه هذه المشاكل الخاصة ضد استخدامه المستمر، فإنها حددت الخواص المطلوبة فى البديل. وهذه موجودة الآن - فهناك المبيدات المختصة بدرجة أكبر بأنواع بذاتها، وهى أيضا غير سامة عند التعرض

الآدمي لها، وتتحلل فى البيئة بعد عدة أيام أو عدة أسابيع. وبينما أنقذ الـد.د.ت. ملايين من حياة البشر فإنه كان يقودنا أيضا إلى حلول أفضل لمعادلة الخطر والفائدة.

الخلاصـــة Conclusion

أكثر الرسائل دويا ـ والتى تنبع من ذلك ـ هى أن **تقدير المخاطر عمل صعب.** ولقد أخبرنا باراسلوس "أن كل شيىء سام، والجرعة وحدها هى التى تحدد السم". إلا أنه من الصعب جدا تحديد الجرعة. فالتجارب على البشر غير مسموح بها. وهناك شك فى مدى قابلية تطبيق نتائج الاختبارات على حيوانات التجارب بالنسبة للبشر. وتظهر دراسة علم الأوبئة الترابط بين هذه النتائج، ولكنها لا تظهر أسبابها بالضرورة.

هناك أيضا عناصر قوية وإن كانت غير موضوعية، فالمجازفة الهينة عند شخص قد تكون خطرا غير مقبول عند آخر. والأسوأ من ذلك أن المجموعة المعرضة للخطر غالبا ما تختلف عن المجموعة التى تحقق المكسب من ورائه، وفى النهاية فإن كل شخص يكون حساسا بالنسبة للمجازفة التى يتعرض لها لا إراديا.

وعلى الرغم من هذه الموضوعات الصعبة والمحيرة أحيانا، فإن مقايضات الخطر/ والمكسب أصبحت عنصرا مشتركا فى قرارات لاتحصى تؤثر فينا جميعا. ويتم إتخاذ بعض هذه القرارات نيابة عنا بواسطة مسئولينا المنتخبين فى مجلس شيوخ الولاية وفى واشنطن العاصمة، وبعضها نقرره نحن لأنفسنا فى صناديق الإقتراع. وأيا كان موقع صنع هذه القرارات، فلابد وأن تعكس خير العامة ورغبة الجماهير. وحتى يكون ذلك ممكنا فإننا نحتاج إلى تحسين الأمية العلمية فى مجتمعنا كله. ومن الواضح أن ذلك لابد وأن يتم فى مرحلة مبكرة فى مدارسنا؛ فيجب أن يلقى تعليم العلوم إهتماما أكثر.

وخلاصة الموضوع، لابد وأن نتذكر أن مستوى معيشتنا، وأعمارنا المتزايدة بثبات ترجع بشكل مباشر إلى تطوراتنا التقنية فى الكيمياء. والتعامل مع المخاطر الكيميائية ـ المبنى على خوف غير منطقى ـ يمكن أن يحرمنا من أدوية نستعيد بها صحتنا، ومن مصادر رئيسية للطاقة، ومن مصادر غذاء كثيرة، ومن بضائع مفيدة، ومن إنتاجية صناعية. وحتى نتجنب الركود وفقد هذه المكاسب، فإننا نحتاج إلى قرارات هادئة وحكيمة ومنطقية لتقرير متى نحتاج إلى تنظيمات وما هو مقدار ما نحتاج إليه منها. **ونستطيع الوصول إلى ذلك بالتعامل الحكيم مع معادلة المخاطرة / والمكسب.**

Chemical & Engineering News

"Bhopal" by W. Lepkowski (C.&E.N. staff), vol. 63, pp. 18-32, Dec. 2, 1985.

"Stringfellow Cleanup Mishaps Show Need to Alter Superfund Law" by L.R. Ember (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 11-21, May 27, 1985.

"Bhopal, A C. and E.N. Special Issue" (C.& E.N. staff), vol. 63, pp. 14-63, Feb. 11, 1985.

"Dioxin, A C. and E.N. Special Issue" (C.& E.N. staff), vol. 61, pp. 20-64, June 6, 1983.

"Acid Pollutants: Hitchhikers Ride the Wind" by L.R. Ember (C.& E.N. staff), vol. 59, pp. 20-31, Sept. 14, 1981.

"William Lowrance: Probing Societal Risks," Interview, W. Lowrance, vol. 59, pp. 13-20, July 6, 1981.

Science

"Risk Assessment and Comparisons: An Introduction" by R. Wilson and E.A.C. Crouch, vol. 236, pp. 267-270, April 17, 1987.

"Ranking Possible Carcinogenic Hazards" by B.N. Ames, R. Magow, and L.S. Gold, vol. 236, pp. 271-289, April 17, 1987.

"Perception of Risk" by P. Slovic, vol. 236, pp. 280-285, April 17, 1987.

"Risk Assessment in Environmental Policy-Making" by M. Russell and M. Gruber, vol. 236, pp. 286-290, April 17, 1987.

"Health and Safety Risk Analysis: Information for Better Decisions" by L.B. Lave, vol. 236, pp. 291-295, April 17, 1987.

الفصل السابع

فرص العمل والتعليم فى الكيمياء

Career Opportunities and Education in Chemistry

مكتبات فى الفضاء

Libraries into Space

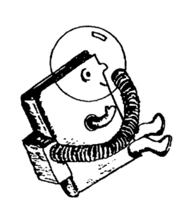
المكتبات فى الفضاء تبدوا فكرة لا يمكن تصديقها، فقد يتعين علينا وضع مكتبات كاملة فى بيئة شبيهة بالفضاء خلال العقد التالى! ولم يطرح هذا الاقتراح الغريب لأن روادنا الفضائيين يحتاجون إلى مواد أكثر للقراءة، بل لأننا إذا لم نصنع ذلك - أو شيئا يشبهه - فإن أغلب كتبنا لن تبقى حولنا لفترة طويلة حتى يقرأها بقيتنا. فهناك مشكلة تنذر بالخطر لم يعرف عنها الكثير تواجه الجنس البشرى اليوم؛ فإن أغلب الكتب - التى تم طبعها منذ عام ١٨٥٠ تتحول إلى اللون الأصفر وتتفتت بقسوة إلى تراب. إن المكتبة بجامعة كاليفورنيا ببركلى وحدها فى وضع يهددها بفقد ستين ألف كتاب ودورية سنويا بالتحلل. ولا يحدث ذلك بسبب تلوث الهواء، فإن مصدر التخريب يرجع إلى الأوراق التى طبعت عليها الكتب. والآن، اكتشف بعض الكيميائيين المهرة أنه - للدهشة - إن رحلة إلى بيئة شبيهة بالفضاء تقدم على الأقل أحد الحلول لهذه المشكلة المزعجة.

تلجأ عمليات تصنيع الورق المستخدمة عالميا منذ عام ١٨٥٠ إلى التغرية براتنج الشبه للحفاظ على الحبر من "التريش" أو الانتشار على الورقة. وتتحد شب صناع الورق هذه - المكونة من كبريتات الألومنيوم - ببطء مع الرطوبة الموجودة فى الصفحات وفى الهواء لتكون حمض الكبريتيك، وتسهل هذه المادة الشرسة - بدورها - الهجوم على ألياف السليولوز فى الورق، فتكسرها إلى أجزاء أصغر وأصغر، وتحولها فى نهاية الأمر إلى تراب. ويرجع سبب حدوث ما بين خمسة وسبعين وخمسة وتسعين فى المائة من تدهور الأوراق "الحديثة" إلى مثل هذا الهجوم الحمضى.

ولقد طور الكيميائيون - فى السنوات الأخيرة - عددا من الطرق لمعادلة الحمض للكتب. وتوحى إحدى هذه الطرق - التى تم تطويرها فى معمل بحوث مكتبة الكونجرس - بأن مادة داى إثيل الزنك الكيميائية قد تكون مثالية لهذه الوظيفة. وداى إثيل الزنك عبارة عن غاز، لذلك فإن جزيئاته قد تتخلل الكتب بسهولة - حتى الكتاب المغلق. وبمجرد دخولها بين صفحات الكتاب فإنها تزيل الحمض من كل منها، وتتحسب للمستقبل بأن تترك بقايا قلوية من أوكسى كربونات الزنك. وتحفظ هذه البقايا - الموزعة بتجانس بين ألياف الأوراق - الكتاب من أى هجوم حمضى مستقبلى.

ومن المثير للسخرية، أن هذا العامل المنقذ للحياة - داى إثيل الزنك - يضطرم نارا بمجرد ملامسته للهواء، وينفجر حين يلامس الماء. فكيف يعمل الكيميائى بمركب لا يمكن أن يتعرض للهواء أو الماء؟ فى أعماق البيئة الفضائية بالطبع. ولقد وجد موقع مناسب فى مركز طيران جودارد بهيئة الناسا NASA، حيث تم إجراء طيران هيكلى لخمسة آلاف كتاب من مكتبة الكونجرس - ليس على صاروخ فى الفضاء، بل فى حجرة معملية مفرغة شبيهة بالفضاء.

ولقد تم تجفيف الكتب أولا تماما، بالتدفئة فى جو مفرغ لنحو ثلاثة أيام. وبعد ذلك تم إدخال داى إثيل الزنك الغازى، والسماح له بالإنتشار فى داخل الكتب ومع إزالة كل الأكسجين من الغرفة. وباستمرار تفاعل التعادل، فإن غاز الإيثان غير الضار يتكون ويضخ بعيدا. وعندئذ تتكون طبقة - أوكسى - كربونات الزنك الواقية. لقد كانت النتائج مشجعة جدا، وحين يتم إتقان هذه التقنية، فإن المكتبات فى أرجاء الولايات المتحدة الأمريكية سوف تنظر قدما إلى تركيب إمكانيات هائلة لإزالة الحمض. إن هذه الإجراءات الحافظة - مقرونة بأوراق "المخزون القلوى" الجديدة المستخدمة الآن فى الطباعة الحديثة - تعدنا بالحفاظ على التراث الثمين فى مكتبات العالم، متضمنا مكتبة الكونجرس الهائلة، لتستمتع بها الأجيال القادمة، وتستفيد منها، كما نفعل نحن اليوم.



الفصـــل الســابع

فرص العمل والتعليم فى الكيمياء

Career Opportunities and Education in Chemistry

الكيمياء - كعلم محورى - يساعدنا على فهم العالم حولنا، وأن نرى مكاننا فـى هذا الكون، ونستجيب إلـى احتياجات المجتمع البشرى. والأكثر من ذلك فإن الكيمياء تشكل أهمية فى النسيج الاقتصادى لأمريكا. وبالتالى فإن مهنة الكيمياء تقدم لنا سلكا وظيفيا مشبعا ومجزيا للشبان المهتمين بالعلم وخدمة الإنسانية. وسوف نناقش هنا فرص العمل هذى، والأشكال التعليمية المصاحبة للكيمياء بوصفها مهنة من المهن.

الكيمياء : نشاط الأفراد الخلاقين المستقلين

Chemistry: An Activity of Creative Individualists

إن الصورة العامة للعلم مازالت متأثرة بعمق بصدى الدوى لمشروع منهاتن للحرب العالمية الثانية، الذى أمدنا بالقنبلة الذرية، ومشروع أبوللو فى حقبة الستينيات الذى مكننا من وضع أقدامنا على القمر. إلا أنه توجد - مغروسة فى أعماق هذا الكيان البراق، عالى التنظيم، ذائع الصيت - العديد من الاتجاهات العلمية التى احتفظت بطريقة ما بالخصائص الشخصية المتميزة للإبداعات الإنسانية التقليدية. (كم شعراء تم الاحتياج إليهم لكتابة **هاملت**؟ وكم فنانا لرسم **الموناليزا**؟ وكم عالما **لإقتراح النسبية**؟). والكيمياء هى أحد هذه التخصصات. فلقد بقيت - بشكل ما - نشاطا فرديا شديد المنافسة يعتمد على المبادأة الفردية المستمرة، والإبداعية الشخصية. ويتطلب النشر العلمى فى هذا المجال عموما ما لا يزيد عن مؤلفين أو ثلاثة.

ولقد بقيت الكيمياء - على مستوى العالم - مثل "صناعة الجبن" : صناعة صغيرة، إبداعية، منتجة بشكل ملحوظ. وتظهر نجاحات الكيمياء المستمرة فى المعدل المتزايد لإكتشاف مركبات جديدة (أنظر بداية الفصل الأول) على الرغم من الحقيقة بأنه فى - كل لحظة تجيىء - يكون قد تم إنجاز تخليق الجزيئات السهلة وبقيت الأصعب. ويظهر هذا الدليل أن الكيمياء - فى نموذج المشروعات الصغيرة - هى مشروع استثمارى فى غاية الفاعلية، سواء أكان فى داخل الولايات المتحدة الأمريكية أو خارجها. ولذلك فإن التعبير "صناعة الجبن" يصف

نشاطا فرديا خاصا خلاقا، أكثر منه نشاط مجموعة. وتضفى هذه الخصائص منافسة صحية، واستقلالية متحررة من العقائد الجامدة الراسخة المتعارف عليها. فتجعل هذه الخصائص الكيمياء مجالا نموذجيا تترعرع فيه الأصالة والمبادئة للعالم الشاب. فهو ـ أو هى ـ يمكن أن يتداخل بشكل حميم فى كل خطوة من الاستقصاء والبحث، ويتحكم فيها، ويختار السؤال، ويقرر الاتجاه، ويقوم بتركيب الأجهزة وتشغيلها، ويجمع البيانات ويحللها، ويقرر دلالة النتائج.

جدول ٧ ـ ١ : العلماء والمهندسون العاملون فى مجالات مختارة (١٩٨٠)

صاحب العمل	كيميائيون	مهندسون كيميائيون	رياضيون	علماء بيولوجيا	فيزيائيون وفلكيون
التجارة/الصناعة	٨٦ر٦٤٠	٦٣ر٧١٠	٤٢ر١٩٠	٣٩ر٣٥٠	٢٢ر٤٠٠
أكاديمية	٢٦ر٩٤٠	٣ر٩٨٠	٥٢ر٢٣٠	٩٥ر٢٤٠	٢٤ر١١٠
(الحصول على الدكتوراه)	(٧ر٨٠٠)	(١ر٦٦٥)	(٩ر١٤٠)	(٢٨ر١٣٥)	(٧ر٩٩٥)
الحكومة الفيدرالية	٩ر٠٧٥	٢ر٠٢٥	١٢ر٥٨٠	١٦ر١٦٠	٦ر٥٨٥
حكومات الولايات والمحليات	٧ر٩٤٠	١ر٠١٥	٤ر٩٨٥	١٣ر٦٨٥	١ر١٧٥
هيئات أخرى لاتسعى للربح	٧ر٦٦٠	٥٨٠	٤ر٥١٠	٢٢ر٦٢٠	٣ر١١٥
الحربية	١ر٥٦٠	٥١٠	١ر١٩٠	١ر٥٢٠	٥٩٠
غيرها	١ر٩٨٥	٥٨٠	١ر١٨٥	١ر٥٢٥	٨٣٥
المجموع	١٤١ر٨٠٠	٧٢ر٤٠٠	١١٨ر٨٧٠	١٩٠ر١٠٠	٥٨ر٨١٠

المصادر

U.S. Scientists and Engineers 1980. NSF Report No. 82-314, Table B-12.

Academic Science: Scientists and Engineers, January 1981. Washington, D.C.: National Science Foundation.

Detailed Statistical Tables. NSF Report No. 82-305, Table B-5. 1981. Washington. D.C.: National Science Foundation.

Science, Engineering, and Humanities Doctorates in the United States: 1981 Profile. 1982. Table 1.5A. Washington, D.C.: National Academy of Sciences.

ولقد حسم الجدل حول استجابة الكيمياء لاحتياجات مجتمعنا ورغباته - بوضوح من خلال الاحصاءات لعدد الكيميائيين المحترفين الذى تم توظيفهم من قبل الصناعة. ويقارن جدول ٧ - ١ أعداد العلماء والمهندسين الذين تم توظيفهم فى مجالات مختلفة. ويظهر السطر الأول - أنه فى عام ١٩٨٠ - قد وظف قطاع التجارة والصناعة عددا من الكيميائيين والمهندسين الكيميائيين يزيد مرة ونصف عن مجموع الرياضيين وعلماء البيولوجيا والفيزيائيين والفلكيين. وبالطبع فإن هذا النمط هو مجموع قرارات توظيف منفردة عديدة بواسطة الصناعة التى لا توجد وتعيش إلا إذا قامت بتسويق منتجاتها التى يحتاجها سكان العالم. وتعنى هذه الأرقام أنه عندما يفكر شاب صغير فى دخول العالم الوظيفى المهنى للعلوم الكيميائية، فإنه يمكن أن يتأكد أن هناك "مكانا ما يذهب إليه".

وهذا التباين [بين أعداد الوظائف المتاحة للكيميائيين بالنسبة لغيرهم] له دلالة مماثلة إذا نظرنا إلى توظيف العلماء المحترفين على مستوى الدكتوراة (Ph.D.) ففى عام ١٩٨١، قام قطاع الأعمال والصناعة بتوظيف ٢٤ر٣٢٠ (أربعة وعشرين ألفا وثلاثمائة وعشرين) كيميائيا حاصلا على درجة الدكتوراة، وهو ما يزيد عن مجموع الحاصلين على الدكتوراة من الرياضيين وعلماء البيولوجيا والفيزيائيين والفلكيين مجتمعين. ويشير هذا الرقم إلى أن الصناعة قد وظفت ستة وخمسين فى المائة من بين الكيميائيين الحاصلين على الدكتوراة البالغ عددهم ٤٣ر٢٠٠ (ثلاثة وأربعين ألفا ومائتين). (النسبة المناظرة للتخصصات الأربعة المذكورة من قبل هى واحد وعشرين فى المائة). ولقد كانت المؤسسات الأكاديمية هى أكبر جهة توظيف تلى ذلك، ففى عام ١٩٨١ تم توظيف ١٤ر٧٧٥ (أربعة عشر ألفا وسبعمائة وخمسة وسبعين) كيميائيا حاصلا على الدكتوراة - أربعة وثلاثين فى المائة من المجموع الكلى.

ونظرا للإمكانية الواضحة للعائد الاقتصادى الإيجابى من البحوث الكيميائية، فإن الصناعة الكيميائية تستثمر بشدة فى بحوثها الخاصة داخل مكان العمل - ففى عام ١٩٨٢ استثمرت الصناعات المنتجة للكيماويات وتوابعها نحو ٤ر٢ بليون دولار فى البحوث والتطوير المشتركة، وقد يصنف ما يقرب من ثلاثمائة مليون دولار منها على أنها بحوث أساسية، بينما يصنف الباقى فى مجال البحوث التطبيقية وتطوير منتجات جديدة. وتشير هذه الإحصاءات ثانية إلى أن البحوث فى الكيمياء لها عائدها فى العمليات المستقبلية والمنتجات المستخدمة بواسطة المجتمع. وهى تظهر أيضا أن المعامل الصناعية تقدم ميدانا هاما للبحوث الكيميائية.

درجات البكالوريوس فى الكيمياء

The Bachelors Degree in Chemistry (AB or BS)

يبدأ الإعداد للسلك المهنى فى الكيمياء بدرجة جامعية تستغرق فترة الدراسة فيها أربعة سنوات، وتؤدى إلى درجة بكالوريوس فى الفنون (AB) أو بكالوريوس فى العلوم (BS) على أن تكون الكيمياء هى الموضوع الرئيسى فى كلتا الحالتين. وتميل الدرجة الأولى إلى التركيز على الإنسانيات وبها مرونة أكثر بعض الشيىء. وكلتا هاتين الخاصيتين لهما قيمة كبيرة كما سيتم مناقشته فيما يلى.

نظرا للطبيعة الأساسية للكيمياء وتمركزها بين العلوم، فإن دروس الكيمياء الأولية لايتم احتكارها بوسطة الطلبة الذين تشكل الكيمياء موضوع دراستهم الجامعية الرئيسى، بل بالأحرى أن يدرسها الطلاب الذين يصبون إلى امتهان وظائف فى مجالات قريبة من الكيمياء. فمعرفة التكوين الذرى للعالم حولنا هو ضرورة فى أغلب المناهج العلمية المتقدمة التى يدرسها الطلاب الملتحقون بالعلوم الصحية والبيولوجية، والفيزياء، والهندسة، والجيولوجيا، وعلوم البحار، بل وحتى الفلك. يعنى ذلك أن محتويات المناهج التى يتم التعرض لها فى السنتين الأوليتين فى دراسة الكيمياء تميل إلى أن تكون عامة، ومناسبة لمجال واسع من اهتمامات الطلاب. وهذه بلاشك ميزة لكل شخص يدرس البرامج الابتدائية. وأحد المشاكل فى التعليم العالى الحديث هى الميل إلى فرض التخصص فى مرحلة مبكرة أكثر من اللازم، فيجب أن يسمح منهج الكلية بالتحرك السهل نحو غاية مهنية أكثر ملائمة حين تتسع الخبرة ويزداد النضج لدى الطالب بما يكفى لتكوين أساسا أكثر صلابة لهذه الاختيارات الهامة فى الحياة. ويمكن أن تسمح مناهج الكيمياء الأولية بهذه الحركة.

ومن الطبيعى أن السنتين الأخيرتين للدرجة الأساسية فى الكيمياء تعطى التركيز المطلوب لتكوين خبرة ذاتية تتعلق بالمجالات الرئيسية فى الكيمياء. وتحتل المناهج المعملية مكانا خاصا فى هذا العلم الحثى، كما يعتبر إتاحة استخدام التجهيزات الحديثة (بما فيها الكمبيوتر) عنصرا حاسما [فى الدراسة]. وتوفر هذه الأنشطة المعملية أيضا تعرضا مذهلا للتحديات المحيرة التى تشكل مسرح الكيمياء اليومى، وكذلك للتغيرات الملونة التى تحدث فى بوتقة التفاعل وفى الطبيعة. وبعد ذلك، فمن المهم أن يصبح العالم الناشىء راسخا فى الأسس التى تقود تفكير الكيميائى: التركيب الجزيئى والترابط، وأن يكون مؤسسا فى ميكانيكا الكم، والقوى المحركة للتغير الكيميائى، وأن يكون مؤسسا فى الديناميكا الحرارية الكيميائية. وفى النهاية يجب أن تكون هناك فرصة للمشاركة فى بحوث ما قبل التخرج للحصول على الدرجة الجامعية الأولى [البكالوريوس].

إلا أنه من المهم أن ندرك أننا فى فترة تغيير متسارع، تختفى فيه الحدود بين التخصصات. ويجب على كل طالب أن يتأكد أن مناهجه بها مرونة كافية ليرتبط بدراسات فى التخصصات المقاربة مثل البيولوجيا، والبيولوجيا الجزيئية، وفيزياء الحالة الجامدة، والكيمياء الأرضية، وعلوم البيئة. وبنفس القدر من الأهمية

توجد الحاجة إلى ادخار بعض الوقت لبرامج فى الإنسانيات. ولا توجد ملحوظة وحيدة يتكرر سماعها من العلماء ذوى الخبرة (وأصحاب العمل) أكثر من ملاحظة أن القدرة على الاتصال - الكتابة والحديث بوضوح - لها نفس القدر من الأهمية مثل أى مركب آخر فى التعليم العلمى.

درجات الدكتوراة فى الكيمياء

The Doctoral Degree in Chemistry (Ph.D)

لايوجد مجال للشك أن المستويات العالية للنشاط المهنى فى الكيمياء تعتمد مباشرة على الخبرة التعليمية المغروسة فى برامج الدكتوراة. وترجع جذور هذا الإعتماد إلى الإيقاع السريع للتقدم العلمى خلال امتداد فترة السلك الوظيفى المهنى للكيميائى. ويتطلب هذا الإيقاع القدرة على مجاراة الأفكار الجديدة وتطويرها، وهو قلب عمل رسالة الدكتوراة فى الكيمياء.

ويقدم التعليم للدراسات العليا فى الكيمياء تشكيلا قيما للسلك الوظيفى [والمسلك المرضى] من خلال التفاعل مع أحد العلماء الناضجين الذين يعملون بإنتاجية عالية فى مجال بحثى نشط. وهناك عنصر هام، وهو التفاعل على المستوى الفردى بين مشرف البحث وطالب الدراسات العليا. إن عضو هيئة التدريس سوف يشجع - بطريقة تعتمد إلى حد كبير على التواصل الشخصى - الاستقلالية والإبداعية فى طالب الدراسات العليا بينما هو يوجهه نحو مشاكل يمكن حلها، ويمكن تفسيرها، وذات دلالة لتقدم الجبهات العلمية القائمة. ومع نضوج الطالب أو الطالبة، فإنه يتحمل مسئولية أكثر فى اختيار السؤال [البحثى] التالى اللازم مجابهته، والمنهج التجريبى الذى يجب اتباعه، وفى التخلص من المشاكل حين تظهر، وفى تفسير النتائج حين يتم الحصول عليها.

وفى نفس الوقت، يكون طالب الكيمياء المثالى للدراسات العليا عضوا فى مجموعة تعمل مع نفس مرشد البحوث على مشاكل متصلة ببعضها بعضا، تعتمد على طرق عملية ونظرية متقاربة. وقد تتضمن هذه المجموعة العديد من طلاب دراسات عليا آخرين، ودارسين لما بعد مستوى الدكتوراة. ويعتبر انتقال الأفكار والطرق العملية خلال هذه المجموعة المتناظرة جزءا آخرا حيويا، ونافعا، فى الدراسات العليا فى الكيمياء.

ويستكمل حاليا جزءا كبيرا من الحاصلين على درجة الدكتوراة تحضيرهم التعليمى بقضاء سنة أو سنتين فى دراسات ما بعد الدكتوراة فى جامعة أخرى، أو معمل قومى، أو الصناعة. وأصبح ذلك أيضا جزءا هاما لتطوير المستقبل المهنى للكيميائى. فهو يسمح للطالب بتوسيع آفاقه بالمغامرة فى مجالات مختلفة عن مجال بحوث الرسالة، وذلك بالتداخل مع باحثين منتجين آخرين فى مواقع مختلفة، ويتحمل مسئولية أكثر اكتمالا فى غضون البرنامج البحثى. ويؤدى إمتزاج التعاون الجامعى الوثيق مع أستاذ نشط بحثيا، متبوع بعمل بحوث

مستقلة لما بعد الدكتوراة، إلى التعرف على الكيمياء على أنها وصفة ممتازة لتشجيع الخلق الفردى، وإزدهاره، لدى العلماء الشبان الموهوبين.

درجات دكتوراه الكيمياء فى نظام الولايات المتحدة الأمريكية التعليمى

Chemistry Doctorates in US Education

يبين جدول ٧ ـ ٢ أعداد درجات الكيمياء الممنوحة فى الكيمياء خلال الفترة من عام ١٩٦٠ إلى عام ١٩٨٠. ولا يفترض أن أغلب درجات الدكتوراة قد مرت من خلال الحصول على درجة الماجستير. بل العكس هو الصحيح، فدرجات الماجستير هى درجة الدراسات العليا النهائية بالنسبة لكثيرين، وعادة ما يتم الحصول عليها بعد سنتين أو ثلاثة من الحصول على درجة البكالوريوس. والجزء الأغلب من الحاصلين على الدكتوراة يدخلون إلى الدراسات العليا بعد درجة البكالوريوس التى تستغرق أربعة سنوات، ويستكملون الدكتوراة بعدها فيما بين أربعة أو خمس سنوات.

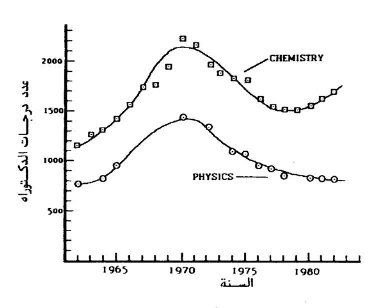
جدول ٧ ـ ٢ : عدد الدرجات الممنوحة فى الكيمياء ١٩٦٠ ـ ١٩٨٠ (بالألف)

السنة	البكالوريوس	الماجستير	الدكتوراه
١٩٦٠	٧ر٦٠٣	١ر٢٢٨	١ر٠٤٨
١٩٦٤	٩ر٧٢٤	١ر٥٨٦	١ر٣٠١
١٩٦٨	١٠ر٨٤٧	٢ر٠١٤	١ر٧٥٧
١٩٧٢	١٠ر٧٢٠	٢ر٢٥٩	١ر٩٧١
١٩٧٦	١١ر١٠٧	١ر٧٩٦	١ر٦٢٣
١٩٨٠	١١ر٤٤٦	١ر٧٢٣	١ر٥٥١

ويظهر جدول ٧ ـ ٢ أنه ـ فى السنوات الأخيرة ـ يستمر حوالى واحد من كل سبعة من الحاصلين على درجات البكالوريوس فى الدراسة للحصول على درجة الدكتوراة. وبالنسبة للهندسة الكيميائية فإن هذا الجزء

يكون حوالى ١/١٢، وللعلوم البيولوجية ١/١٣، وللرياضيات ١/٢٧. والنسبة الكبيرة فى الكيمياء تعكس القيمة المباشرة للتعليم العالى فى مهنة الكيمياء والحاجة إليه.

ولقد تغير التوجه فى عدد درجات الدكتوراه الممنوحة سنويا بشكل حاد خلال العقدين الماضيين. ففى حقبة الستينيات تضاعف عدد الحاصلين على الدكتوراة فى الكيمياء، ليصل إلى الذروة عند ألفين ومائتين درجة دكتوراة فى عام ١٩٧٠. ثم كان هناك انحدار ـ ويبدو أنه أصبح مستويا عند نهاية حقبة السبعينيات ليستقر عند نحو ألف وخمسمائة درجة دكتوراة فى العام ـ والآن بدأ فى الارتفاع مرة ثانية. ومن الصعب تفسير هذه التوجهات بعيدة الأمد لأنها تمتد لفترة ذات تغيرات سكانية، واجتماعية، واقتصادية معقدة. إلا أنها تشير — فى كل الأحوال ـ إلى أن الانحدار فى درجات الدكتوراة خلال حقبة السبعينيات قد انتهى، وأن الالتحاق بدرجات الدكتوراة للكيمياء يرتفع ثانية، ولعله استجابة لتوقعات إيجابية فى هذا السلك الوظيفى.



درجات الدكتوراه فى الكيمياء والفيزياء

الأنماط التعليمية لما بعد درجات البكالوريوس للكيميائيين

Post-Baccalaureate Educational Patterns for Chemists

إن خبرة الحاصل على الدكتوراة فى الكيمياء تشمل ثلاثة عناصر أساسية: التعليم، الواجبات الدراسية، وبحوث الرسالة، بينما توجد تباينات محسوسة [بين المعاهد المختلفة]. ففى كثير من مدارس الدراسات العليا يوجد متطلب تدريسى [أى يقوم الطالب بالمعاونة فى التدريس] لعام واحد، ويشمل أحيانا الحاصلين على منح. والمبرر لهذا العنصر يحتوى على عدة مركبات : التدريس هو خبرة تعليمية قيمة للحاصل على البكالوريوس،

فهى تساعده على تقويم السلك الأكاديمى كهدف لسلك العمل، وتقدم له معونة مالية، كما أنها تساعد أقسام الكيمياء فى القيام بدورها الرئيسى فى تعليم الكيمياء للمراحل الجامعية الأولى للمجالات المتصلة بمستوى البكالوريوس. ومن ناحية الدعم المالى، فإن التدريس يستطيع أن يوفر ٢٠ (عشرين) فى المائة تقريبا من الدعم المالى الذى يحصل عليه الطالب خريج الكيمياء عادة.

وهناك الكثير من الخطوات التأهيلية التى قد يتطلبها استكمال دراسة الدكتوراة فى الكيمياء بنجاح: امتحانات القبول، تقديرات النجاح فى المناهج الدراسية، الاختبارات التتابعية، الاختبارات الأولية، تسليم الرسالة، والدفاع الأخير عن الرسالة [المناقشة] وقليل من المدارس تستخدم كل هذه الوسائل. وهناك تباينات محسوسة بين الأهمية النسبية للوسائل المستخدمة من بينها. وعادة، فإن الاختبارات التتابعية (التراكمية) التى يتم إجراءها خلال العامين الأولين (إذا استخدمت) تكون أكثر دلالة من غيرها، وكذلك الاختبار التمهيدى الذى يتم إجراءه فى خلال العام الثانى أو الثالث. وبالطبع فإن الاستكمال الحتمى لدراسة الدكتوراة يعتمد على تقديم رسالة مناسبة مبنية على البحوث. والرسالة هى تقرير مكتوب يتناول بالتفصيل الإنجازات البحثية الهامة التى حققها طالب الدراسات العليا. وغالبا مايتم نشر أجزاء من الرسالة فى أدبيات البحوث.

وبالإضافة إلى الحصول على عائد مالى مقابل القيام بواجبات التدريس (كمساعدى تدريس، TAs)، فإن أغلب طلاب الدراسات العليا فى الكيمياء إما حاصلون على منح توفر لهم مساعدة مالية (من مؤسسة العلوم القومية - معاهد الصحة القومة... إلخ) أو حاصلون على منح مساعدات بحوث (RA) مالية ("رواتب"). ويتم تدعيم عدد من هذه الرواتب عن طريق منح صناعية، إلا أن أغلبها يستقى من المنح الفيدرالية المهداة إلى أحد أعضاء هيئة التدريس لدعم طلاب الدراسات العليا الذين يعملون تحت إشرافه. وفى جامعات البحوث الرئيسية، **فإنه من الضرورى لجميع طلاب الدراسات العليا فى الكيمياء أن يتلقوا رواتب مستمرة، ودعما للمصاريف الدراسية طوال فترة دراساتهم العالية**. وتشير أفضل البيانات المتوافرة خلال الفترة من عام ١٩٧٤ حتى عام ١٩٨٠، إلى أنه فى المتوسط - على المستوى القومى - يحصل ما بين ثلثى وثلاثة أرباع طلاب الدكتوراة بأمريكا على مرتبات مساعدى التدريس أو مساعدى البحاث فى الوقت الحالى.

اتجاهات السلك الوظيفى Career Directions

يحقق الحصول على درجة علمية فى الكيمياء فرصة للالتحاق بالعديد من دروب الوظائف المرضية والمجزية. ويختار العديد من طلاب مرحلة البكالوريوس الكيمياء كموضوع رئيسى للحصول على أساس جيد للتوظيف أو لمواصلة دراسات متقدمة فى مجالات قريبة متباينة أو كلاهما معا. وهناك حاجة إلى الكيميائيين فى مجالات مثل حماية البيئة، والعلوم الصحية (بما فيها علوم السميات)، والعلوم البيولوجية (بما فيها الهندسة

الوراثية)، وعلوم الإنتقال (بما فيها الطيران)، وصناعات أشباه الموصلات. وبالطبع فإن الصناعات الكيمياتية تقدم تباينا واسعا من الوظائف لمساعدتها فى تصنيع منتجاتها وتسويقها، ولمساعدتها فى اكتشاف منتجات جديدة يحتاجها العامة.

وهناك سلك وظيفى ثان له أهمية اجتماعية، وهو مجال التعليم. فربما تكون الحاجة إلى مدرسى العلوم فى مستويات المدارس العالية، والمدارس المتوسطة، هى أكثر من أى مجال تعليمى آخر. فالشخص الحاصل على درجة البكالوريوس فى الكيمياء، والذى يستمر فى الدراسة للحصول على مؤهل للتدريس (عادة عاما إضافيا من الدراسة المتقدمة) يمكنه مؤكدا الإختيار من بين وظائف التدريس.

والبحوث هى المسلك الوظيفى الرئيسى الذى يستمر فيه هؤلاء الذين يذهبون إلى درجة دراسية متقدمة (الماجستير أو الدكتوراة). ويتم إجراء البحوث فى الكيمياء فى ساحات مختلفة: المختبرات الصناعية، والمختبرات الخاصة (غير المخصصة للربح)، والمختبرات القومية أو الفيدوالية الأخرى، وفى كلياتنا وجامعاتنا. ويظهر التقدم خلال هذا التتابع، أن البحوث تميل أكثر نحو الفهم الأساسى للطبيعة، بينما تميل بدرجة أقل نحو المشاكل العملية أو الهادفة. وفى الولايات المتحدة الأمريكية - أكثر من أى مكان فى العالم - يتم إجراء أكثر البحوث أصالة فى الجامعات، وبالتالى تتزاوج وظيفة البحوث الأساسية بتعليم الجيل التالى من العلماء. ومن ثم فإن الجامعات تجدد باستمرار جعبتنا من رجال العلم بعلماء شبان سبرت بحوث رسائلهم أغوار حدود معارفنا.

قراءات إضافية

ACS Information Pamphlets

"Futures Through Chemistry: Charting a Course," 12 pages, March 1985.

"Careers in Chemistry: Questions and Answers," 4 pages, May 1984.

"Chemical Careers in the Life Sciences," 18 pages, 1984.

"Careers in Chemical Education," 13 pages, Spring 1982.

"Graduate Programs in Chemistry," 39 pages, 1983.

Pamphlets available from:
American Chemical Society
Educational Division
1155 16th Street, NW
Washington, DC 20036